T 1162

04-001

R

REFERATIVA

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 17, Nr. 1, 1972

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor șef: prof. I. HUBER-PANU, membru corespondent al Academiei R. S. România; *Redactor șef adjunct*: dr. ing. TR. SĂLĂGEAN; *Membri*: prof. L. BOLEANȚU — Timișoara; prof. A. DOMȘA — Cluj; ing. A. IEREMIA — Reșița; prof. ȘT. MANTEA — București; ing. C. PANDELESCU — București; prof. VL. POPOVICI — Timișoara; dr. ing. M. RAȚIU — Timișoara; prof. I. TRIPȘA — București; *Secretar științific de redacție*: V. SAFTA

În țară, abonamentele se primesc la oficiile poștale, agențiile poștale, factorii poștali și difuzorii de presă din întreprinderi și instituții. Revistele se pot procura (direct sau prin poștă) și prin PUNCTUL DE DESFACERE AL EDITURII ACADEMIEI, București, str. Gutenberg 3 bis, sectorul 6.

Comenzile de abonamente din străinătate se primesc la „Întreprinderea Rompresfilatelia, Căsuța poștală 2001 — telex 011631 București, România.

La revue „Studii și cercetări de metalurgie" paraît 2 fois par an. Toute commande a l'étranger sera adressée à „Întreprinderea Rompresfilatelia. Boîte postale 2001 — telex 011631 Bucarest — Roumanie.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de două ori pe an

Manuscrisele, cărțile și revistele pentru schimb, precum și orice altă corespondență se trimit la Comitetul de redacție pe adresa: Academia R.S.R., Cal. Victoriei nr. 125, București (Secția de științe tehnice).

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
str. Gutenberg nr. 3 bis, sectorul 6, București.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tom 17 nr. 1 1972

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ

N. GERU, D. CHIRCĂ, M. URSACHE, Cercetări privind substructura fierului şi a unor aliaje pe bază de fier tratate termic 3

N. DRĂGAN, M. COSTESCU, MINODORA IACOB, P. IANCU, Cercetări privind stabilirea compoziţiei chimice şi a regimului optim de tratament termic pentru oţelurile de construcţie aliate cu azot şi vanadiu 9

C. RIZESCU, Cu privire la determinarea parametrilor de interacţiune de ordinul II ai azotului în sisteme metalice pluricomponente 23

MARTHA SĂLCUDEAN, MINEL COSTESCU, Studiul prin modelarea matematică a fenomenului de solidificare şi răcire al unui lingou de oţel de 17 tone 33

E. CAZIMIROVICI, V. K. BELOSEVICI, Cercetări experimentale privind influenţa diferiţilor factori asupra forţei specifice de frecare la laminarea la rece cu viteze ridicate 47

METALURGIE EXTRACTIVĂ

FL. OPREA, P. MOLDOVAN, Echilibrul interfazic metal-zgură în procesul de intensificare a rafinării oxidante a cuprului 63

PETRU MOLDOVAN, Corelaţia dintre parametrii termodinamici Wagner şi coeficienţii de interdifuzie pentru soluţii metalice lichide de tipul Pb—i—j 71

FL. OPREA, I. NAGY, Consideraţii privind mecanismul şi cinetica cementării cuprului din soluţiile diluate 79

ÎNCERCĂRI DE MATERIALE METALICE

L. BOLEANŢU, Un nou tip de epruvetă pentru încercarea la încovoiere statică a cusăturilor din îmbinări sudate 97

PROBLEME METALURGICE ALE SUDĂRII

DOINA ŢEPENEAG, Influenţa compoziţiei chimice asupra tendinţei spre fisurare la cald a metalului depus 105

CERCETĂRI PRIVIND SUBSTRUCTURA FIERULUI ȘI A UNOR ALIAJE PE BAZĂ DE FIER TRATATE TERMIC

N. GERU, D. CHIRCĂ, M. URSACHE
Institutul politehnic București

Sînt prezentate rezultatele studiului roentgenostructural asupra substructurii fierului și a unor aliaje pe bază de fier tratate termic. Se arată că elementele de aliere produc o creștere a capacității de subrăcire a fazei, influențînd puternic substructura martensitei în sensul că micșorează dimensiunile blocurilor de dispersie coerentă concomitent cu mărirea deformațiilor de ordinul doi și densităților în dizlocații, acest efect fiind mult amplificat în cazul elementelor cu solubilitate limitată în fier cum ar fi carbonul. Prezența altor elemente ca nichel, crom, molibden alături de carbon duce la creșterea stabilității acestei structuri. Mai departe se arată că mărimea temperaturii și a duratei de încălzire pentru austenitizare acționează în cazul soluțiilor solide pe bază de fier în direcția micșorării dimensiunilor blocurilor în mozaic și creșterii deformațiilor de ordinul doi și a densității în dislocații.

INTRODUCERE

Varietatea scopurilor și a condițiilor în care lucrează diferitele instalații, mașini, aparate și utilaje au condus la necesitatea obținerii unor materiale metalice caracterizate prin proprietăți cu valori cît mai ridicate. Se știe că o influență foarte mare asupra proprietăților de rezistență și tenacitate o are substructura materialelor; materialele cu mare rezistență se caracterizează printr-o structură cu un mare grad de neomogenități submicroscopice, o mare dispersie a blocurilor în mozaic, puternice tensiuni de ordinul II și III, o densitate în dislocații ridicată etc. [1]—[4]. Aceste elemente ale structurii depind de compoziția materialului precum și de tratamentele termice sau mecanice aplicate. În prezenta lucrare se urmărește obținerea de date noi cu privire la influența compoziției chimice și condițiile de tratament termic asupra mărimii blocurilor în mozaic, tensiunilor de ordinul II și densității în dislocații în unele aliaje pe bază de fier.

Pentru a studia influența compoziției chimice s-au efectuat cercetări mai întîi pe un material simplu, fierul tehnic pur, după aceea pe materiale ceva mai complexe, soluții solide pe bază de fier și mai departe pe mate-

riale şi mai complexe şi anume pe materiale care în stare normală au o structură alcătuită din mai multe faze (oţeluri carbon şi aliate).

Aliajele au fost cercetate în stare călită la martensită; pentru a scoate în evidenţă influenţa condiţiilor de tratament termic asupra substructurii martensitei au fost efectuate călirii în diferite condiţii de austenitizare.

MATERIALELE FOLOSITE, TRATAMENTUL APLICAT ŞI METODELE DE CERCETARE

Compoziţia chimică a materialelor studiate este arătată în tabela 1.

Aliajul 1 a fost obţinut prin purificarea unui fier armco prin topire sub zgură electroconductoare. Produsul obţinut în lingouri de 30 kg a fost recopt pentru omogenizare 15 ore la 1100°C. După omogenizare lingourile

Tabela 1

Aliajul	Compoziţia chimică %									
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Co	Ni	Mo	Fe
1	0,015	0,040	0,085	0,015	0,010	—	—	—	—	rest
2	0,024	0,041	—	0,012	0,010	2,22	—	—	—	”
3	0,020	0,073	—	0,013	0,011	5,22	—	—	—	”
4	0,017	0,030	0,020	0,012	0,012	2,300	2,94	—	—	”
5	0,480	0,600	0,400	0,05	0,050	—	—	—	—	”
6	0,340	—	—	—	—	1,5	—	1,5	0,2	”

au fost forjate în bare cu secţiunea 15 × 5 mm. Barelor forjate li s-a aplicat o nouă recoacere la 950°C după care din ele au fost tăiate probele cu o grosime de 5 mm.

Aliajele 2, 3 şi 4 au fost obţinute prin alierea unui fier moale într-un cuptor cu inducţie şi purificare ulterioară a produsului prin topire sub zgură electroconductoare. Obţinerea probelor din aliajele 2, 3 şi 4 s-a realizat în aceleaşi condiţii ca la aliajul 1.

Aliajul 5 este un oţel carbon obişnuit iar aliajul 6 este un oţel de construcţie crom-nichel-molibden. Probele din aceste aliaje au fost obţinute prin forjarea lingourilor respective în bare cu secţiunea 15 × 15 mm, recoacerea acestor bare 6 ore la 900°C şi tăierea lor în bucăţi cu grosimea de 5 mm. Pe probele astfel obţinute (pentru toate aliajele) s-a aplicat un tratament de călire în diferite condiţii de austenitizare astfel încît să se obţină în toate cazurile structură martensitică. Încălzirea probelor pentru austenitizare s-a realizat într-un cuptor cu circulaţie de argon, temperatura fiind măsurată cu un termocuplu platin-platin rhodiu avînd o precizie de ± 5°C.

Tratamentul termic aplicat materialelor cercetate este indicat în tabela 2.

Probele tratate termic au fost cercetate microscopic şi roentgenostructural, variaţia intensităţii în liniile de interferenţă a razelor X fiind trasată

Tabela 2

Aliajul	Proba	Tratamentul termic aplicat	Structura	$D \times 10^6$ cm	$\frac{\Delta a}{a} \times 10^3$	$\rho \times 10^{-10}$ cm^{-2}
1	1.1.	Încălzit în argon o oră la 1400°C răcit în soluţie 10% NaOH în apă	martensită	22,20	0,405	1,25
2	2.1.	Încălzit în argon o oră la 1000°C răcit în soluţie 10% NaOH în apă	martensită	22,20	0,500	2,34
	2.2.	Încălzit în argon o oră la 1200°C răcit în soluţie 10% NaOH în apă	martensită	17,80	0,556	2,91
	2.3.	Încălzit în argon o oră la 1300°C răcit în soluţie 10% NaOH în apă	martensită	16,90	0,610	3,47
	2.4.	Încălzit în argon o oră la 1400°C răcit în soluţie 10% NaOH în apă	martensită	16,75	0,630	3,71
	2.5.	Încălzit în argon două ore la 1300°C răcit în soluţie 10% NaOH în apă	martensită	16,70	0,720	4,61
	2.6.	Încălzit în argon trei ore la 1300°C răcit în soluţie 10% NaOH în apă	martensită	14,60	0,755	5,35
	2.7.	Încălzit în argon patru ore la 1300°C răcit în soluţie 10% NaOH în apă	martensită	13,40	0,772	5,62
3	3.1.	Încălzit în argon o oră la 1300°C răcit în soluţie 10% NaOH în apă	martensită	12,90	0,824	6,40
4	4.1.	Încălzit în argon o oră la 1300°C răcit în soluţie 10% NaOH în apă	martensită	16,60	0,680	4,35
5	5.1.	Încălzit în argon 1 oră la 860°C răcit în apă	martensită	2,24 *	4,63	216,00
	5.2.	Încălzit în argon o oră la 860°C răcit în apă, revenit 1 oră la 500°C	sorbită	22,00	0,55	2,94
6	6.1.	Încălzit în argon o oră la 860°C răcit în ulei	martensită	1,23 *	2,85	77
	6.2.	Încălzit în argon o oră la 860°C în ulei, revenit o oră la 600°C	sorbită	13,3	0,500	2,24

Notă.
Valorile din această tabelă însemnate cu x) au fost determinate prin metoda analizei armonice

cu un difractometru TUR M61 folosind radiația emisă de la un tub cu anticatoda de fier.

Prin analiza roentgenostructurală s-au determinat mărimea blocurilor în mozaic D, deformațiile de ordinul II, $\frac{\Delta a}{a}$ și densitatea în dislocații ρ.

În cazul fierului și soluțiilor solide pe bază de fier determinarea acestor mărimi s-a făcut prin metoda aproximației [3], [4], [5], [7] iar în cazul oțelurilor carbon și aliate, atît prin metoda aproximației cît și prin metoda analizei armonice [5], [7].

Pentru determinări s-au realizat următoarele etaloane : pentru aliajul 1,0 probă de fier încălzită în vid la 1400°C timp de patru ore și răcită foarte încet ; pentru aliajele 2, 3 și 4 probe din aliajele respective încălzite în vid patru ore la 1100°C și răcite de asemenea încet ; pentru aliajul 4 etalonul s-a obținut prin încălzire în vid o oră la 900°C urmată de răcire foarte lentă iar pentru aliajul 5 prin încălzire în vid o oră la 1100°C, răcire cu cuptorul la 650°C, menținere la această temperatură șase ore urmată de răcire lentă. Lățimile standard b_{0110} și b_{0220} obținute sînt egale cu $1{,}45 \cdot 10^{-3}$rad. și $4{,}74 \cdot 10^{-3}$rad. pentru aliajul 1 ; $1{,}30 \cdot 10^{-3}$rad. și $4{,}30 \cdot 10^{-3}$rad. pentru aliajul 2 ; $1{,}35 \cdot 10^{-3}$rad. și $4{,}47 \cdot 10^{-3}$rad. pentru aliajul 3 ; $1{,}32 \cdot 10^{-3}$rad. și $4{,}37 \cdot 10^{-3}$rad. pentru aliajul 4 ; $1{,}8 \cdot 10^{-3}$rad. și $3{,}56 \cdot 10^{-3}$rad. pentru aliajul 5 ; $1{,}65 \cdot 10^{-3}$rad. și $4{,}06 \cdot 10^{-3}$rad. pentru aliajul 6.

REZULTATELE OBȚINUTE

Valorile mărimilor determinate pe probele studiate sînt arătate în tabela 2. Din această tabelă rezultă că elementele de aliere își manifestă influența în două direcții : în primul rînd fac să crească capacitatea de subrăcire a fazei γ astfel încît, în prezența lor, structura martensitică se obține mult mai ușor, de exemplu, în fierul tehnic pur pentru a obține numai martensită a fost necesară o încălzire la 1400°C pe cînd în soluțiile solide fier-crom și fier-crom-cobalt structura martensitică se obține chiar și prin încălziri la 1000°C iar în aliajele fierului cu carbonul la temperaturi de încălzire și mai mici.

În al doilea rînd, elementele de aliere manifestă o puternică influență asupra substructurii martensitei.

Comparînd pentru exemplificare fierul tehnic cu aliajul 2 (soluție solidă Fe-Cr) călite la martensită în aceleași condiții (probele 1.1 și 2.4) se constată că prin adăugarea de 2,2% Cr se produce o micșorare a blocurilor în mozaic de aproximativ 28% însoțită de o creștere de aproximativ 38% pentru deformațiile de ordinul doi și 66% pentru densitatea în dislocații. Se remarcă faptul că din punctul de vedere al acestei influențe, elementele de aliere se deosebesc între ele, unele fiind mai active în timp ce altele sînt mai puțin active. Influența cea mai mare o manifestă elementele de aliere cu solubilitate limitată în faza γ, cum ar fi carbonul. Într-adevăr, dacă se compară aliajul 5 cu aliajul 2 (proba 2.3) se constată că, deși martensita în aluajul 2 a fost obținută prin călire de la o temperatură de austenitizare mult mai mică, dimensiunile blocurilor în mozaic sînt cu

aproximativ 85% mai mici, deformaţiile de ordinul doi şi densităţile în dislocaţii cu aproximativ 500% respectiv 600% mai mari. Dacă alături de carbon se găsesc şi alte elemente de aliere cum ar fi cromul, nichelul şi molibdenul (aliajul 6) se produce o finisare şi mai înaintată a structurii martensitice însoţită de o creştere a stabilităţii acestei structuri. Într-adevăr, comparînd proba 5.2 cu 6.2 se observă că prin revenire blocurile în mozaic cresc iar deformaţiile de ordinul doi şi densităţile în dislocaţii scad mult mai repede în proba 5.

Diferenţe între influenţa manifestată asupra substructurii martensitei se constată chiar şi între elementele cu solubilitate mare în fier respectiv între crom şi cobalt. Astfel, comparînd probele 2, 3 şi 4 se constată că în cazul probei 3, care are aproximativ 3% Cr mai mult decît proba 2, deformaţiile de ordinul doi şi densităţile în dislocaţii se deosebesc mult mai mult decît cele obţinute în proba 4, care conţine aproximativ 3% cobalt, faţă de aliajul 2. Rezultă că din punctul de vedere al influenţei asupra substructurii martensitei, cromul este mult mai activ decît cobaltul.

Mai departe, analizînd valorile obţinute pe probele 2.1, 2.2, 2.3 şi 2.4 se observă că o dată cu creşterea temperaturii de austenitizare se produce o dispersie mai înaintată a blocurilor în mozaic, ajungîndu-se de la valoarea $22{,}2 \cdot 10^{-6}$cm (proba 2.1) la valoarea de $16{,}75 \cdot 10^{-6}$cm (proba 2.4), o creştere a deformaţiilor de ordinul doi de la $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ (proba 2.1) la $0{,}63 \cdot 10^{-3}$ (proba 2.3) şi o creştere a densităţii în dislocaţii de la $2{,}34 \cdot 10^{10}$cm^{-2} (proba 2.1) la $3{,}71 \cdot 10^{10}$cm^{-2} (proba 2.4).

Influenţa duratei de menţinere pentru austenitizare rezultă din compararea probelor 2.3, 2.5, 2.6 şi 2.7. Astfel, o dată cu creşterea duratei de menţinere de la o oră la patru ore mărimea blocurilor scade de la $16{,}9 \cdot 10^{-6}$cm la $3{,}4 \cdot 10^{-6}$cm, deformaţiile de ordinul doi şi densitatea în dislocaţii cresc de la $0{,}6 \cdot 10 \cdot 10^{-3}$ la $0{,}772 \cdot 10^{-3}$ respectiv $3{,}47 \cdot 10^{10}$cm^{-2} la $5{,}62 \cdot 10^{10}$cm^{-2}.

CONCLUZII

Din datele prezentate rezultă că elementele de aliere din fier produc o creştere a capacităţii de subrăcire a fazei γ ceea ce are ca urmare obţinerea în condiţii mult mai uşoare (temperaturi mai scăzute) a transformării $\gamma \rightarrow \alpha$ după mecanismul martensitic. De asemenea elementele de aliere din fier conduc la o dispersie mai înaintată a blocurilor în mozaic o creştere a deformaţiilor de ordinul doi şi a densităţii în dislocaţii. Acest efect este foarte puternic la elementele cu solubilitate limitată în fier cum ar fi carbonul; în acest caz prezenţa cromului, nichelului şi molibdenului contribuie la finisarea structurii martensitice şi la creşterea stabilităţii acestei structuri. Diferenţa se constată şi între elementele care se dizolvă în fier, cromul manifestînd o influenţă mult mai mare decît cobaltul asupra substructurii martensitei.

Rezultă de asemenea că mărirea temperaturii şi duratei de încălzire acţionează în cazul soluţiilor solide pe bază de fier, în direcţia micşorării dimensiunilor blocurilor în mozaic şi creşterii deformaţiilor de ordinul doi şi a densităţilor în dislocaţii.

BIBLIOGRAFIE

1. G. V. KURDIUMOV, *O pirode tverdoste zakalennoi stali.* Problemî Metallovedenia i Fiziki Metallov, Metallurghizdat, Moskva, 1955, 321.
2. M. D. PERKAS, *Povișenie procinosti martensita splavov na osnove sistemî jelezonikeli pri nagreve. Problemî Metallovedeniia i Fiziki Metallov*, Moskva, Metallurghia, Moskva, *28* (1964).
3. P. M. KELLY, J. NUTTING, *Mehanizmî uprocineniia stali, Viskoprocinai stali.* Metallurghia, Moskva, *24* (1965).
4. N. GERU, M. URSACHE, D. CHIRCĂ, *Analiza transformărilor structurale care se produc la răcirea fierului de puritate tehnică încălzit la temperaturi ridicate*, Metalurgia, *7* (1971).
5. N. GERU, M. URSACHE, D. CHIRCĂ, *Cercetări roentgenostructurale asupra transformărilor care se produc la călirea și revenirea oțelurilor de construcții Cr—Ni—Mo.* Studii și cercetări de metalurgie, *2* (1971).
6. N. GERU, M. URSACHE, D. CHIRCĂ, *Investigations on structural changes in Fe—Cr and Fe—Cr—Co solid solutions.* Revue Roumaine des Sciences techniques série de Métallurgie, **16**, *1* (1971).
7. N. GERU, *Metode pentru studiul defectelor rețelei cristaline.* Metalurgia, *2*, 128 (1969).
8. L. S. LÎSAK, *Opredelenie isinnoi sirinî roentgenolski interferentionîh linii c primeneniem standartnovo obrazța.* Voprosî Fiziki Metallov i Metallovedenia, Kiev, 1965, 40.

CERCETĂRI PRIVIND STABILIREA COMPOZIȚIEI CHIMICE ȘI A REGIMULUI OPTIM DE TRATAMENT TERMIC PENTRU OȚELURILE DE CONSTRUCȚIE ALIATE CU AZOT ȘI VANADIU

N. DRĂGAN, M. COSTESCU, MINODORA IACOB, P. IANCU
Institutul de cercetări metalurgice

În cadrul lucrării se cercetează influența compoziției chimice, exprimată prin conținutul de carbon echivalent, asupra caracteristicilor mecanice și, respectiv, comportării în exploatare a oțelurilor de construcție aliate cu azot și vanadiu. Pe baza rezultatelor obținute se stabilesc limitele de compoziție chimică care asigură caracteristici mecanice corespunzătoare.
Lucrarea mai conține cercetări cu privire la influența parametrilor tehnologici ai tratamentului termic de normalizare asupra valorilor caracteristicilor mecanice ale oțelurilor de construcție aliate cu azot și vanadiu cu diferite conținuturi în carbon echivalent.
În urma acestor cercetări se stabilesc parametrii optimi ai tratamentului termic de normalizare pentru clasele de oțeluri studiate.

Pe plan mondial se manifestă în ultimii ani o tendință tot mai accentuată de folosire în construcțiile metalice a altor oțeluri decît oțelurile carbon (cu limita de curgere sub 24—26 kgf/mm²) sau oțelurile slab aliate cu mangan sau mangan și siliciu [1].

Oțelurile înspre care se îndreaptă atenția producătorilor și, respectiv a utilizatorilor sînt oțeluri cu o limită de curgere variind între 35—70 kgf/mm².

Căile de creștere a rezistenței oțelurilor cu circa 0,2% C utilizate în stare laminată sau normalizată se pot deduce din cunoscuta relație a lui Petch [2], referitor la limita minimă de curgere a oțelurilor, relație care a fost dedusă experimental, a fost verificată cu ajutorul teoriei dislocațiilor și a cărei valabilitate a fost confirmată în nenumărate cazuri practice. Această relație are următoarea expresie matematică:

$$\sigma_y = \sigma_0 + ky \cdot d^{-1/2}$$

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 9—22, 1972

unde

σ_y = este limita minimă de curgere;

σ_0 = este rezistenţa opusă la deplasarea unei dislocaţii libere în reţeaua cristalină;

ky = este un coeficient care depinde de gradul de blocare a dislocaţiilor de către atomii din reţeaua cristalină;

d = diametrul mediu al grăuntelui de ferită.

Îmbunătăţirea ansamblului caracteristicilor mecanice ale oţelurilor cu conţinut scăzut de carbon prin microaliere cu elemente ca V, N, Nb — adăugate aparte sau simultan se explică prin influenţa acestor elemente asupra termenilor relaţiei lui Petch.

Aceste elemente formează cu fierul soluţii solide, iar în conţinuturi mai mari decît limita de solubilitate a lor în fierul γ sau în fierul α, precipitate sub formă de carburi, carbonitruri sau nitruri. Atomii elementelor de microaliere — în soluţie solidă sau în fazele precipitate — au o acţiune de durificare a austenitei sau, respectiv, a feritei datorită cîmpurilor de tensiuni care iau naştere în jurul lor, ca urmare a diferenţei de mărime a parametrilor reţelei cristaline comparativ cu masa de bază şi, respectiv, de frînare a deplasării dislocaţiilor.

Prin aceasta elementele de microaliere măresc atît termenul σ_0, cît şi termenul k_y din relaţia lui Petch, mărind în final valoarea limitei de curgere, dar simultan micşorează valoarea rezilienţei şi îndeosebi ridică temperatura de tranziţie la rupere fragilă.

Din acest motiv este necesar ca acţiunea elementelor de microaliere (N, V, Nb, Ti) să fie astfel dirijată prin reglarea proceselor termice încît precipitarea carburilor, carbonitrurilor sau a nitrurilor elementelor respective să se producă astfel ca reţeaua cristalină a lor să păstreze o legătură coerentă cu reţeaua cristalină a masei de bază feritice [3] şi, mai ales, reglînd precipitarea unor compuşi cu o dispersie mare, pentru a se obţine o finisare avansată a granulaţiei feritice. În acest fel se obţine, după cum au arătat-o datele cantitative din lucrarea [4], atît o creştere a limitei de curgere, cît şi o îmbunătăţire a rezilienţei şi o coborîre a temperaturii de tranziţie la ruperea fragilă.

Cercetările expuse în lucrarea de faţă, întreprinse în continuarea lucrărilor efectuate în anii precedenţi cu privire la influenţa microalierii cu N, V şi Nb asupra caracteristicilor mecanice ale acestor oţeluri [5], au avut ca scop stabilirea compoziţiei chimice de bază în vederea asigurării atît a caracteristicilor de rezistenţă, cît şi a celor de plasticitate şi tenacitate.

Pe de altă parte, tratamentul termic de normalizare ce se aplică oţelurilor cu limita de curgere între 30—50 kgf/mm² necesită unele precizări de detaliu. Astfel cu cît temperatura de normalizare sau, respectiv, durata de menţinere la această temperatură este mai mare, cu atît mai puternic va fi distrusă orientarea structurii de laminare şi vor fi îmbunătăţite proprietăţile de plasticitate şi tenacitate. În acelaşi timp adoptarea unor valori prea ridicate pentru aceşti parametri tehnologici poate determina o creştere importantă a granulaţiei oţelului şi, implicit, o influenţă negativă asupra caracteristicilor de rezistenţă şi a temperaturii de tran-

ziție la ruperea fragilă. Din aceste considerente a fost necesară efectuarea unor cercetări pentru stabilirea parametrilor de tratament termic funcție de compoziția chimică de bază a oțelurilor.

CERCETĂRI PENTRU STABILIREA COMPOZIȚIEI CHIMICE OPTIME

În scopul determinării compoziției chimice optime a oțelurilor cu azot și vanadiu au fost elaborate o serie de șarje în cuptorul electric de 0,5 tone și în convertizorul de 2 t, a căror compoziție chimică este cuprinsă în tabela 1.

Tabela 1

Compoziția chimică a șarjelor de oțel cu azot și vanadiu, elaborate în cuptorul electric de 0,5 tone și, respectiv, în convertizorul de două tone

Nr. șarjei	Agregatul de elaborare	Conținutul în elemente, %									
		C	Mn	Si	P	S	V	N	Al	C_{eI}	C_{eII}
2.1	Cuptor electric	0,095	1,21	0,26	0,013	0,015	0,08	0,015	0,005	0,629	0,315
2.2		0,15	1,47	0,36	0,015	0,006	0,08	0,016	0,005	0,768	0,381
2.3		0,14	1,32	0,31	0,008	0,011	0,15	0,018	0,010	0,718	0,390
2.4		0,22	1,50	0,29	0,017	0,006	0,14	0,016	0,005	0,870	0,498
2.5	Convertizor	0,15	1,43	0,35	0,022	0,034	0,14	0,016	0,006	0,792	0,416
2.6		0,18	1,46	0,31	0,017	0,021	0,13	0,017	urme	0,826	0,449
2.7		0,17	1,64	0,30	0,015	0,013	0,14	0,017	urme	0,886	0,470

Proprietățile mecanice ale oțelului elaborat în cuptorul electric au fost determinate pe epruvete extrase din platine cu grosimea de 30 mm și, respectiv, din table cu grosimea de 12 mm, laminate în condiții industriale la Uzina Oțelul Roșu și tratate termic (T_N = 920°C, timpul de menținere = 3 min/mm). Valorile caracteristicilor mecanice obținute sînt prezentate în figura 1.

Examinînd rezultatele obținute se constată că există o corelație satisfăcătoare între variațiile caracteristicilor mecanice și ale conținutului în carbon echivalent calculat după formula: $C_e = \%C + 0{,}4\%\ Mn + 0{,}2\%\ Si$ în care este inclusă influența C, Mn și Si asupra caracteristicilor de rezistență [6]. Abaterea de la această corelație în ceea ce privește alungirea relativă și, rezilienta probelor din șarje cu carbon echivalent egal cu 0,629 (șarja nr. 2.1), față de șarjele cu C_e = 0,718 (șarja nr. 2.3), se explică prin aceea că șarja cu C_e = 0,629% este mai impură, îndeosebi în incluziuni de silicați, ceea ce evident a afectat într-o oarecare măsură plasticitatea și tenacitatea oțelului.

Se observă că oțelul cu C_e = 0,629% are limita de curgere mai mică de 40 kgf/mm² doar în cazul platinelor cu grosimea de 30 mm.

Pentru C_e = 0,72—0,77 limita de curgere are valori în jurul a 45 kgf/mm² în timp ce alungirea relativă este mai mare de 25%, iar reziliența la —40°C mai mare de 7 kgfm/cm². Variația conținutului în vanadiu

de la 0,08% la 0,15% se pare că nu are o influenţă sesizabilă, cel puţin asupra alungirii şi rezilienţei, care au avut valori mai mici la oţelul cu C_e mai mare, chiar dacă conţinutul în vanadiu a fost mai mic. În cazul unui carbon echivalent de 0,87% limita de curgere după normalizare are valori

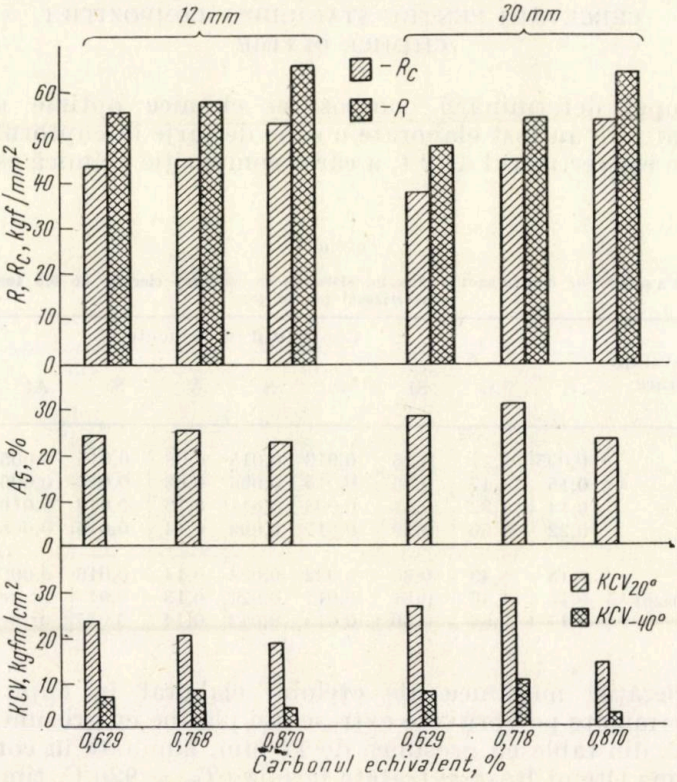


Fig. 1. — Caracteristicile mecanice ale oţelului cu azot şi vanadiu elaborat în cuptorul electric, laminat în table cu grosimea de 12 mm sau în platine cu grosimea de 30 mm şi normalizat la 920°C, cu menţinere pe temperatură timp de 3 min/mm.

mai mari de 50 kgf/mm² şi alungirea relativă mai mare de 20%, dar reziliența la — 40°C este egală sau mai mică de 3,5 kgfm/cm² atît în cazul grosimii de 30 mm, cît şi pentru grosimea de 12 mm.

Caracteristicile mecanice ale şarjelor elaborate în convertizor, cu compoziţia chimică prezentată în tabela 1, au fost determinate atît în stare laminată, cît şi în stare normalizată (T_N = 920°C; timp de menţinere 2 min/mm). Valorile caracteristicilor mecanice în stare laminată şi normalizată sint prezentate în figura 2.

Analiza valorilor caracteristicilor mecanice arată că pentru compoziţia chimică studiată oţelurile cu azot şi vanadiu nu pot fi utilizate în stare laminată la grosimea de 12 mm sau mai mare deoarece cu toate că au alungire relativă satisfăcătoare (23—25%), au valori de rezilienţă la —40°C cuprinse între 0,6—2,5 kgfm/cm².

Analiza proprietăților de plasticitate și tenacitate obținute în stare normalizată este îngreuiată întrucîtva din cauza variației relativ neregulate, îndeosebi a rezilienței la —40°C a probelor provenite din șarjele 2.5 (C_e = 0,792%) și 2.6 (C_e = 0,826%). Explicația constă în faptul că puritatea șarjelor experimentate, elaborate în convertizor, este de același

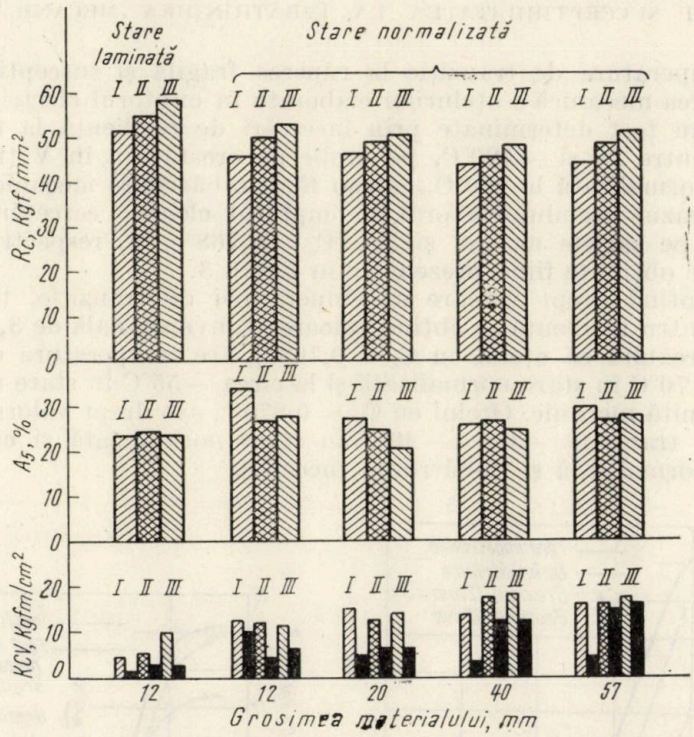


Fig. 2. — Caracteristicile mecanice ale oțelului cu azot și vanadiu elaborat în convertizor, laminat în platbande cu grosimea de 12; 20; 40 și, respectiv, 57 mm și normalizat la 920°C (2 min/mm): I — șarja 2.5 (C_e = 0,792%) II — șarja 2.6 (C_e = 0,826%) III — șarja 2.7 (C_e = 0,886%).

ordin cu puritatea șarjelor din această clasă de oțeluri, elaborate industrial (punctaj de incluziuni pe cel mai impur cîmp $\geqslant 5$), ceea ce determină ca variația proprietăților să nu fie funcție exclusiv de compoziția chimică a oțelului, ci să depindă într-o oarecare măsură și de puritatea locală în zona de sub crestătura epruvetei de reziliență.

Valorile obținute arată însă că în ceea ce privește reziliența la —40°C, toate cele trei șarje studiate corespund, indiferent de grosimea materialului laminat în intervalul 12—57 mm, cu excepția dimensiunii de 40 mm din șarja 2.5, excepție care din analiza rezultatelor apare drept întîmplător, întrucît este înregistrată la șarja cu carbon echivalent cel mai scăzut. Reziliența la 20°C și alungirea relativă au, indiferent de conținutul în carbon echivalent, valori corespunzătoare cerințelor impuse oțelurilor sudabile de construcție (KCV = 11—18 kgfm/cm² și, respectiv, $A_5 \geqslant 20\%$).

De remarcat faptul că valorile limitei de curgere în funcţie de conţinutul în carbon echivalent sînt aproximativ aceleaşi ca şi în cazul şarjelor elaborate în cuptorul electric.

CERCETĂRI PRIVIND TEMPERATURA DE TRANZIŢIE LA RUPEREA FRAGILĂ ŞI SUCCEPTIBILITATEA LA ÎMBĂTRÎNIREA MECANICĂ

Temperatura de tranziţie la ruperea fragilă şi susceptibilitatea la îmbătrînirea mecanică a oţelurilor elaborate în cuptorul electric şi în convertizor au fost determinate prin încercări de rezilienţă la temperaturi cuprinse între 20 şi —120°C, pe probe cu crestătura în V (tip Charpy) în stare normalizată la 920°C, cu sau fără îmbătrînire mecanică.

În cazul oţelului elaborat în cuptorul electric cercetările au fost efectuate pe şarjele nr. 2.2 şi 2.4 (C_e = 0,768% şi, respectiv, 0,870%) rezultatele obţinute fiind prezentate în figura 3.

Adoptînd drept valoare a temperaturii de tranziţie, temperatura la care pentru rezilienţă se obţine valoarea convenţională de 3,5 kgfm/cm² [7], [8], rezultă că oţelul cu C_e = 0,768% are temperatura de tranziţie la circa —70°C în stare normalizată şi la circa —55°C în stare normalizată şi îmbătrînită mecanic. Oţelul cu C_e = 0,870% are drept valori ale temperaturii de tranziţie —35...—40°C în stare normalizată şi circa —30°C în stare normalizată şi îmbătrînită mecanic.

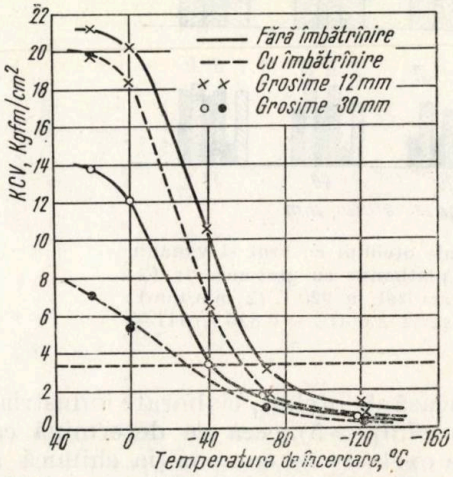


Fig. 3. — Variaţia rezilienţei oţelului cu azot şi vanadiu elaborat în cuptorul electric, laminat în table cu grosimea de 12 mm (şarja 2.4) sau în platbande cu grosimea de 30 mm (şarja 2.2), normalizate la 920°C (3 min/mm), cu sau fără îmbătrînire mecanică.

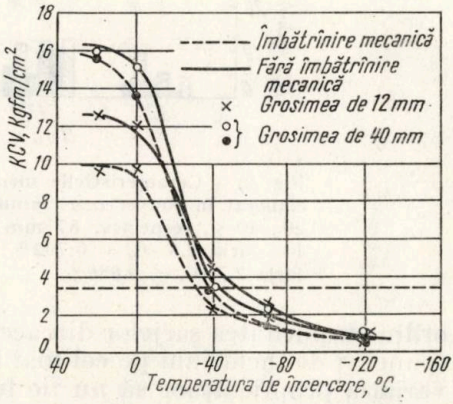


Fig. 4. — Variaţia rezilienţei probelor din şarja 2.6 (C_e = 0,826%) în funcţie de temperatura de încercare şi de grosimea platbandei supusă normalizării (2 min/mm la 920°C).

Din aceste rezultate se poate aprecia că oţelul cu azot şi vanadiu, elaborat în cuptorul electric, avînd carbonul echivalent de circa 0,77% are o temperatură de tranziţie relativ coborîtă şi o susceptibilitate mică

la îmbătrînirea mecanică, fiind corespunzător din acest punct de vedere pentru a funcționa în condiții deosebit de grele. În schimb oțelul cu carbonul echivalent de 0,87%, avînd temperatura de tranziție la —40°C după normalizare și la —30°C după îmbătrînire este mai puțin apt pentru a fi utilizat la temperaturi coborîte.

În cazul oțelului elaborat în convertizor, temperatura de tranziție la ruperea fragilă și susceptibilitatea la îmbătrînirea mecanică au fost determinate pe epruvete cu crestătura în V din platbandele de 12 și, respectiv, de 40 mm din șarja 2.6 (C_e = 0,826%).

Rezultatele acestor încercări sînt prezentate în figura 4, din a cărei examinare rezultă că după normalizare deși la temperatura de 20°C platbanda de 40 mm are o rezilienţă mai ridicată decît platbanda de 12 mm, totuși reziliența mai ridicată la —40°C și temperatura de tranziție mai coborîtă are platbanda de 12 mm adică aceea cu grosimea mai mică. Valoarea temperaturii de tranziție în stare normalizată este de circa —50°C pentru platbanda de 12 mm și de circa —45°C pentru platbanda de 40 mm.

Din examinarea diferențelor înregistrate între valorile rezilienței probelor cu sau fără îmbătrînire mecanică rezultă că oțelul respectiv are o sensibilitate mică la îmbătrînire și că efectuarea unei reveniri la 650°C are o influență relativ mică asupra micșorării susceptibilității față de acest fenomen. Faptul că temperatura de tranziție a probelor supuse îmbătrînirii mecanice are valori mai ridicate de —40°C (—30...—35°C) arată că în cazul oțelurilor cu azot și vanadiu conținutul în carbon echivalent cu circa 0,825% se găsește înspre limita superioară admisibilă din acest punct de vedere.

Întrucît în producția industrială a noastră produsele plate dintr-o serie de oțeluri se livrează cu determinarea rezilienței pe probe cu crestătură în U (tip Mésnager) a prezentat interes efectuarea unei comparații între valorile rezilienței pe probe cu crestătura în U sau V, din același material și cu același regim de prelucrare.

Comparația s-a efectuat pe probe supuse aceluiași regim de tratament termic (normalizarea la 920°C, cu menținere pe temperatură timp de 2 min/mm, cu sau fără revenire ulterioară la 650°C) și prelevate din aceeași zonă a platbandei, din șarja 2.6 (C_e = 0,826%). Rezultatele obținute în urma încercărilor la diferite temperaturi sînt redate în figura 5.

Pe baza acestor date se pot face următoarele constatări:

— efectuarea unei recoaceri subcritice după normalizare nu afectează sensibil și univoc valorile rezilienței pe probele de tip Mésnager sau de tip Charpy;

— în tot intervalul temperaturilor de revenire studiat valorile rezilienței determinate pe epruvete de tip Mésnager sînt cu 3—5 kgfm/cm² mai mari decît cele determinate pe epruvete de tip Charpy, diferențele mai mari înregistrîndu-se pentru temperaturile mai scăzute de încercare, ceea ce determină în același timp și schimbarea pantei curbei de variație a rezilienței cu temperatura de încercare;

— temperatura de tranziție determinată pe epruvete cu crestătura în V, corespunzătoare valorii convenționale a rezilienței de 3,5 kgfm/cm², este de aproximativ —45°C; pentru epruvete cu crestătura în U nu există în literatură indicații privind valoarea convențională a rezilienței pentru care să se aprecieze temperatura de tranziție;

— temperatura de tranziţie determinată pe acelaşi material, dar pe epruvete cu crestătură diferită (U sau V), are valori diferite indiferent de criteriul adoptat pentru determinarea acestor valori, valori mai ridicate obţinîndu-se în cazul folosirii în acest scop a epruvetelor cu crestătură în V, ceea ce arată că determinarea rezilienţei şi a temperaturii de tranzi-

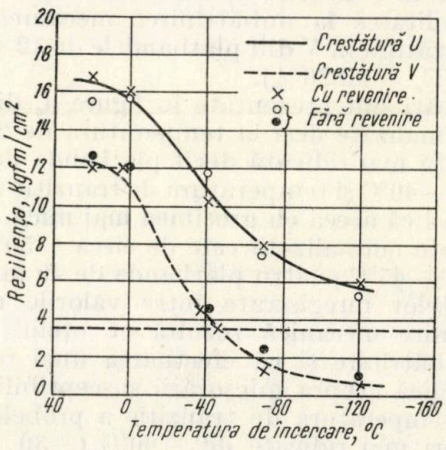


Fig. 5. — Influenţa tipului de crestătură asupra valorilor rezilienţei la diferite temperaturi de încercare. Platbandă de 40 mm din şarja 2.6 (C_e=0,826 %), în stare de normalizare, cu sau fără revenire ulterioară.

ţie pe acest tip de epruvete constituie un criteriu mai sever de apreciere a comportării în exploatare decît încercările pe epruvete cu crestătură în U.

★

Pentru a obţine indicaţii cu privire la compoziţia chimică optimă au fost luaţi în considerare următorii factori :

— valorile caracteristicilor mecanice ;

— valoarea temperaturii de tranziţie la ruperea fragilă ;

— susceptibilitatea la îmbătrînirea mecanică ;

— comportarea la îndoire ;

— carbonul echivalent calculat după formula recomandată de Institutul Internaţional de sudură pentru caracterizarea comportării la sudare [9].

Datele sintetice cu privire la aceşti factori în funcţie de carbonul echivalent, calculat cu formula $C_e = \%C + 0{,}4\%\ Mn + 0{,}2\%\ Si$ [6], sînt prezentate în tabela 2 în care nu s-au inclus însă valorile pentru alungirea relativă şi rezilienţa la +20°C (care au fost corespunzătoare pentru toate cazurile) şi nici referiri la susceptibilitatea la îmbătrînire sau la comportarea la îndoire, care de asemenea au fost corespunzătoare în toate cazurile cercetate.

Datele prezentate în tabela 2 arată că există o corespondenţă satisfăcătoare între valorile obţinute pe oţelurile elaborate în cele două agregate de elaborare în ceea ce priveşte limita de curgere şi temperatura de tranziţie la ruperea fragilă şi o corespondenţă mai puţin satisfăcătoare pentru valorile rezilienţei la —40°C, pentru care s-au constatat dispersii mari nu numai de la un agregat la altul, ci şi între şarjele elaborate în acelaşi

Tabela 2

Variația unor caracteristici mecanice, a temperaturii de tranziție și a conținutului în carbon echivalent (C), în funcție de conținutul în carbon echivalent (C_{eI}) al oțelului cu azot și vanadiu

C_{eI} %	R_c, kgf/mm²		KCV/kgfm/cm² la −40°C		Temp. de tranziție, °C		$C_{eI'}$ %
	C.E.	Cv	C.E.	Cv.	C.E.	Cv	
0,6.. 0,7	37,5 43,5	—	6—7	—	—	—	0,31.. 0,38
0,7 .. 0,75	44,5	—	9,5	—	—	—	0,38.. 0,40
0,75.. 0,8	44,5	43,0— 45,0	7,5	4,0— 9,5	—70	—	0,40.. 0,42
0,8.. 0,85	—	45,0— 49,0	—	3,7— 14,5	—	—45— —50	0,42.. 0,46
0,85	52,5 53,5	47,5 52,5	2— 3,5	6— 16	—35 —40	—	0,46

Legendă: C.E. — cuptor electric
Cv. — convertizor

agregat. Acest fapt se explică, probabil, în primul rînd prin puritatea diferită a șarjelor studiate.

Din examinarea valorilor redate în tabela de mai sus rezultă că oțelul cu vanadiu și azot are în cazul conținuturilor de carbon echivalent (C_{eI}) mai mari de 0,85% valori de rezilienţă la −40°C mai mici de 3,5 kgfm/cm² și temperatura de tranziție la ruperea fragilă mai ridicate de −40°C, ceea ce le face necorespunzătoare pentru utilizarea ca oțeluri sudabile pentru construcții. În plus și conținutul în carbon echivalent C_{eII}, calculat cu formula:

$$C_{eII} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{1}{5}(Cr + Mo + V) + \frac{1}{15}(Ni + Cu) \qquad (9)$$

are valori mai mari de 0,45% indicînd o comportare condiționată la sudură. Rezultă deci că pentru scopul propus, conținutul cumulat în carbon, mangan și siliciu al oțelurilor cu azot și vanadiu trebuie să aibă o valoare mai mică de 0,85%.

În ceea ce privește limita inferioară a conținutului de carbon echivalent (C_{eI}), aceasta este condiționată de scăderea limitei de curgere sub valori recomandate de norme sau literatura de specialitate [10], [11] pentru oțelurile cu azot și vanadiu. Avînd în vedere că valorile obținute în cazul de față au fost realizate în majoritatea pe produse cu grosimea de 12 mm și că, după cum este cunoscut, limita de curgere se micșorează o dată cu creșterea grosimii produselor laminate, pentru obținerea unor valori ale limitei de curgere mai mari de 36 kgf/mm² (cît se recomandă în normele [10] pentru oțeluri cu azot și vanadiu) rezultă că limita inferioară a conținutului de carbon echivalent (C_{eI}) este de 0,7%.

În consecinţă pe baza datelor obţinute în faza pilot, ca punct de plecare pentru încercările în fază industrială se propun următoarele date :

a) pentru oţelul cu limita de curgere de minim 36 kgf/mm², C_{eI} = = 0,7...0,75% ;

b) pentru oţelul cu limita de curgere de minim 39 kgf/mm², C_{eI} = = 0,75...0,80% ;

c) pentru oţelul cu limita de curgere de minim 43 kgf/mm², C_{eI} = = 0,80—0,85%.

Corespunzător acestor conţinuturi în carbon echivalent, din formula C_e = %C + 0,4% Mn + 0,2% Si, rezultă următoarele limite pentru carbon, mangan şi siliciu :

Elemente, %			
Co	C	Mn	Si max
0,70—0,75	0,12—0,15	1,1—1,5	0,50
0,75—0,80	0,13—0,16	1,2—1,6	0,50
0,80—0,85	0,14—0,18	1,3—1,7	0,50

În ceea ce priveşte conţinutul în azot, din cercetările anterioare [5] privind influenţa azotului asupra limitei de curgere şi a rezilienţei, precum şi din rezultatele actuale privind creşterea susceptibilităţii la îmbătrînirea mecanică odată cu creşterea conţinutului în azot, se recomandă ca acesta să fie cuprins între 0,012...0,020%.

Referitor la conţinutul în vanadiu, pe baza cercetărilor efectuate anterior şi completate cu datele obţinute în prezentul studiu, acesta se recomandă în limitele 0,08...0,15% urmînd ca pentru valorile mai ridicate ale limitei de curgere (43 kgf/mm²) să se tindă înspre limita superioară a conţinutului de vanadiu.

În ceea ce priveşte conţinutul de fosfor, sulf şi aluminiu, acestea nu au constituit un obiect special al studiului de faţă şi, din această cauză nu se pot face alte recomandări decît cele din literatura de specialitate (cu privire la Al) sau din standarde sau norme [10] (cu privire la P şi S) : P_{max} = 0,03% ; S_{max} = 0,03% ; Al = 0,02—0,06%.

CERCETĂRI ASUPRA PARAMETRILOR TRATAMENTULUI DE NORMALIZARE

Cercetările privind parametrii tratamentului de normalizare a oţelului cu azot şi vanadiu, elaborat în convertizor, au fost efectuate pe platbande cu grosimea de 12, 20 şi, respectiv 40 mm din şarja 2.5 (C_e = = 0,792%) care prezintă din punctul de vedere al conţinutului în C, Mn şi N valori medii faţă de limitele de compoziţie recomandate.

Cercetările efectuate au vizat următorii parametri de tratament : temperatura de normalizare, timpul de menţinere pe temperatură la încălzire şi viteza de răcire.

Ca temperaturi de normalizare au fost studiate valorile de 920°C şi, respectiv, 950°C.

În vederea determinării timpului optim de menținere pe temperatură au fost verificate duratele corespunzătoare timpului specific de 1; 1,5; 2 și, respectiv, 3 min/mm pentru platbandele cu grosimea de 40 mm.

Pentru cercetarea influenței vitezei de răcire după normalizare au fost cercetate următoarele variante de răcire:

a) răcire lentă pe o cărămidă încălzită în prealabil la 80—100°C;

b) răcire obișnuită în aer liniștit.

Paralel s-au efectuat cercetări pentru stabilirea parametrilor tratamentului de normalizare a oțelului cu azot și vanadiu elaborat în cuptorul electric. Experimentările s-au făcut pe platine cu grosimea de 30 mm din șarja 2.1 și platine cu grosimea 12 mm din șarja 2.4. Alegerea acestor cazuri de șarje cu conținutul în carbon mai mic la șarja 2.1 și, respectiv, mai mare la șarja 2.4 decît limitele de variație a carbonului pentru oțelul aliat cu azot și vanadiu, s-a făcut în scopul verificării parametrilor de tratament și a proprietăților mecanice ce se vor obține pe produsele laminate care vor avea din cauza fenomenului de segregație negativă sau, respectiv, pozitivă un conținut în carbon diferit de cel prescris pentru compoziția chimică de oală.

Față de parametrii de tratament studiați în cazul oțelului elaborat în convertizor, în cazul de față a fost cercetată și varianta de răcire cu duș de aer (curent de aer comprimat cu o presiune de circa 1,5 at).

Rezultatele cercetătorilor privind parametrii tratamentului de normalizare a oțelului cu azot și vanadiu elaborat în convertizor și, respectiv, cuptorul electric sînt reprezentate în figurile 6, 7, 8, 9, 10.

Analizînd rezultatele cercetărilor efectuate se poate recomanda, în funcție de conținutul în carbon echivalent, tehnologia de normalizare optimă.

Astfel pentru oțelul cu conținut scăzut în carbon, aliat cu azot și vanadiu tehnologia recomandată este:

a) temperatura de austenitizare de 950°C, cu menținerea la încălzire timp de 1—1,5 min/mm — răcire în aer, sau:

b) temperatura de austenitizare de 920°C, cu menținerea la încălzire timp de 1,5—2 min/mm — răcire în aer.

În cazul oțelului cu azot și vanadiu cu conținut ridicat în carbonul echivalent, rezultatele optime au fost obținute în urma aplicării următorilor parametri de tratament:

— temperatura de austenitizare: 920°C;

— timpul specific de menținere la încălzire: 2 min/mm;

— mod de răcire la normalizare: răcire înceată.

În urma aplicării normalizării cu parametrii indicați pe platbandele din șarja 2.5 s-a obținut o limită de curgere de minim 43 kgf/mm², alungirea relativă (A_5) mai mare de 25% și reziliența la —40°C mai mare de 3,7 kgfm/cm² și o structură omogenă, cu granulație fină și fără urme de supraîncălzire (fig. 11).

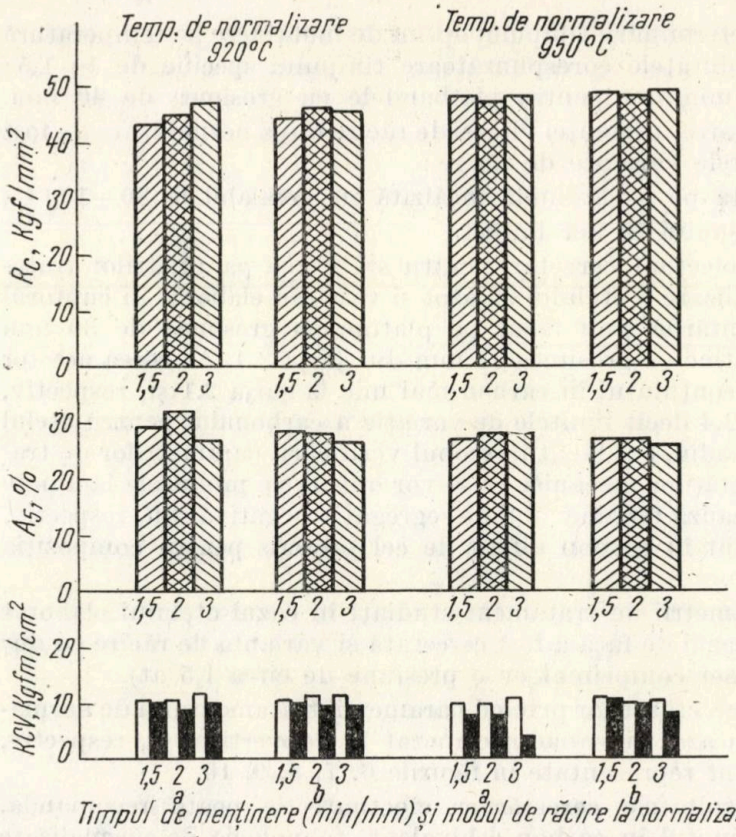


Fig. 6. — Caracteristicile mecanice ale platbandei cu grosimea de 12 mm din șarja 2.5, elaborată în convertizor. Stare normalizată la temperaturile și cu duratele de menținere înscrise pe figură.
Modul de răcire:
a) pe cărămidă încălzită în prealabil;
b) în aer liniștit.

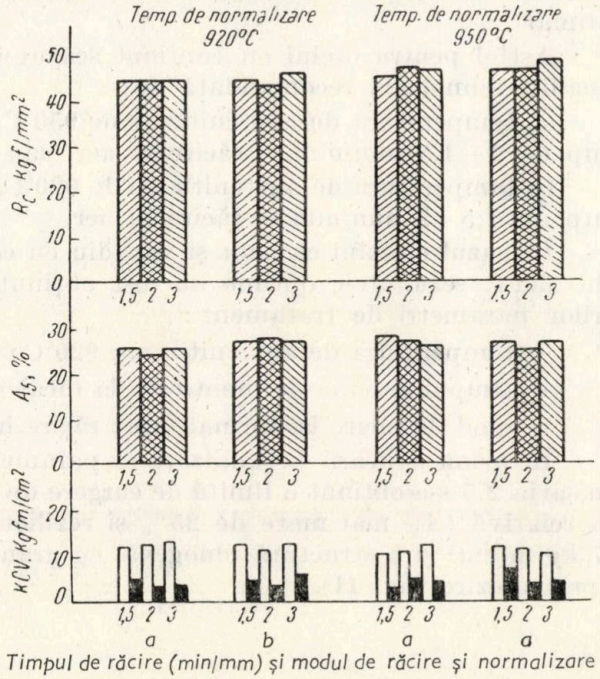


Fig. 7. — Caracteristicile mecanice ale platbandei cu grosimea de 20 mm din șarja 2.5 elaborată în convertizor. Stare normalizată la temperaturile și duratele de menținere înscrise în figură.
Modul de răcire:
a) pe cărămidă încălzită în prealabil;
b) în aer liniștit.

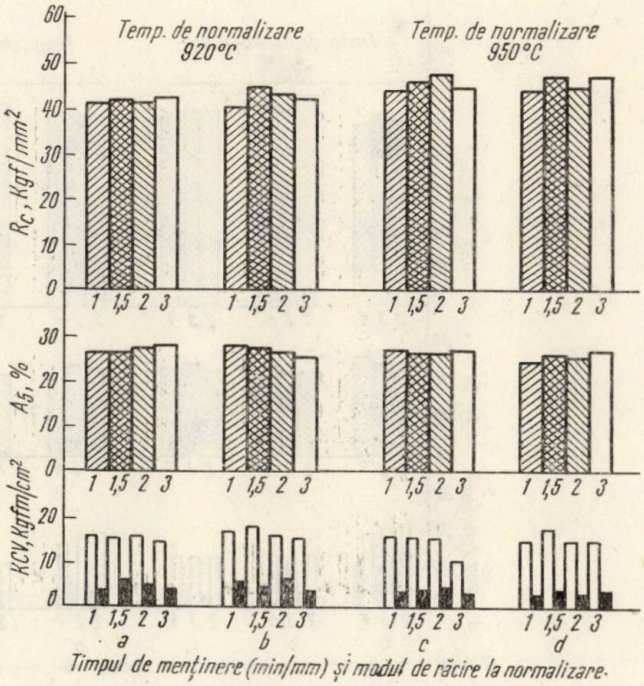


Fig. 8. — Caracteristicile mecanice ale platbandei cu grosimea de 40 mm din șarja 2.5, elaborată în convertizor. Starea normalizată la temperaturile și duratele de menținere înscrise pe figură.
Modul de răcire :
a) pe cărămidă încălzită în prealabil ;
b) în aer liniștit.

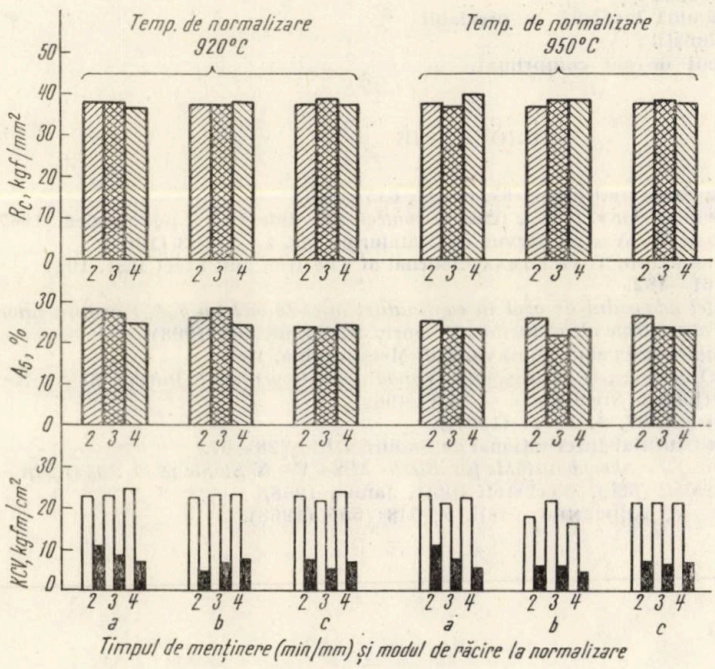


Fig. 9. — Caracteristicile mecanice ale platinelor cu grosimea de 30 mm din șarja 2.1 elaborată în cuptorul electric. Starea normalizată la temperaturile și cu duratele înscrise pe figură.
Modul de răcire :
a) pe cărămidă încălzită în prealabil ;
b) în aer liniștit ;
c) în curent de aer comprimat.

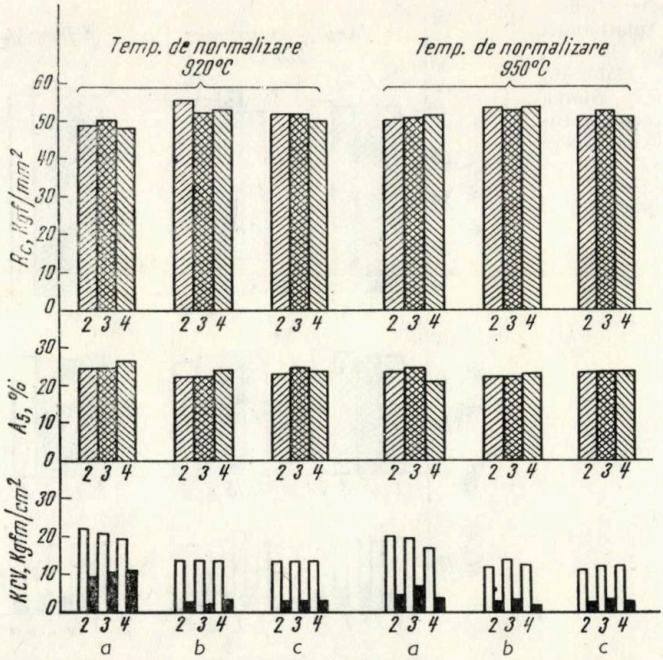
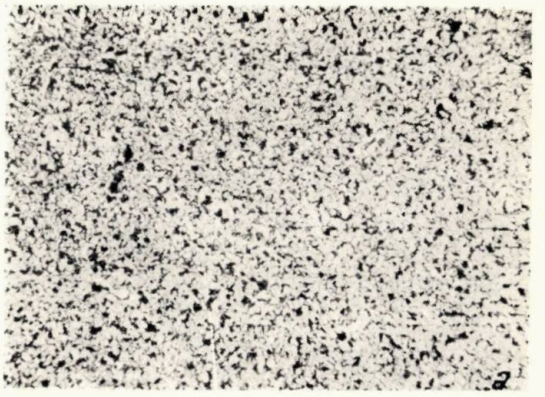

Temp. de normalizare 920°C
Temp. de normalizare 950°C
Rc, kgf/mm²
A5, %
KCV, kgfm/cm²
2 3 4
a b c a b c
Timpul de menţinere (min/mm) şi modul de răcire la normalizare

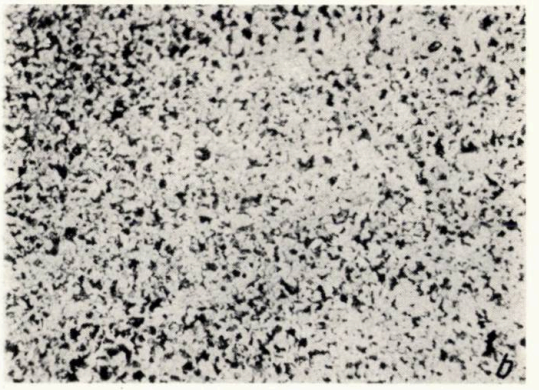
Fig. 10. — Caracteristicile mecanice ale tablelor cu grosimea de 12 mm din şarja 2.4 elaborată în cuptorul electric. Starea normalizată la temperaturile şi cu duratele înscrise pe figură. Modul de răcire :
a) pe cărămidă încălzită în prealabil ;
b) în aer liniştit ;
c) în curent de aer comprimat.

BIBLIOGRAFIE

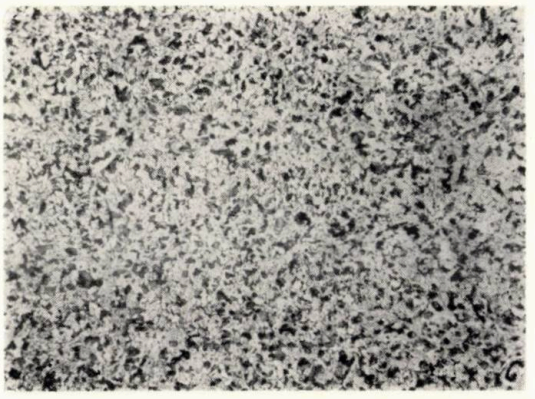
1. H. Adrian, F. Brühl, Stahl und Eisen, **87**, nr. *11*, 645 (1967)
2. N. Geru, *Proprietăţile metalelor şi metode fizice de control.* Ed. didactică şi pedagogică, 1967
3. P. Mandry, R. Namdar, C. Wache, Revue de Métalurgie, nr. *7—8*, 563 (1969)
4. K. J. Irvine, F. B. Pickering, T. Gladman, Journal of The Iron and Steel Inst. 1967 February, 161—182.
5. *** *Studiul influenţei adaosului de azot în conţinuturi mici (0,004—0,05%) asupra unor transformări structurale ale oţelurilor.* Memoriu ICEM, nr. 864 (1968).
6. V. Meskin, *Osnovi Leghirovania stali,* Moskva, Izd. Metallurghia, 1964.
7. C. F. Melloy, J. D. Dennison, B. J. Fischer, *Vanadium nitrogen steel* (Patent SUA). Nr. 3173782, Bethlehen Steel Corp. — 13.VI.1962.
8. L. Mayer, *Ciornîie metali.* **87**, *1*, 3—17 (1967).
9. *** Documentul Institutului Internaţional de Sudură I.I.S. 228—67.
10. *** *Hochfeste scheinbar Feinkornbaustähle für Bleche Mn—V—N Stähle (250 : 355) Mn—Ni—V—N Stähle* (360), Werkstoff Blatt, Januar 1968.
11 D. A. Litvinenko, A. V. Rudcenko, Stali, *9*, 548—555 (1968).



a



b



c

Fig. 11. — Microstructura platbandelor de 12 mm (*a*), 20 mm (*b*) și, respectiv 40 mm (*c*) din șarja 2.5 elaborată în convertizor și supusă normalizării cu timpul specific de menținere de 2 min/mm la temperatura de : 950°C (*a* și *b*) sau 920°C (*c*).

CU PRIVIRE LA DETERMINAREA PARAMETRILOR DE INTERACȚIUNE DE ORDINUL II AI AZOTULUI ÎN SISTEME METALICE PLURICOMPONENTE *)

C. RIZESCU

ICEM

În lucrare este prezentată metoda teoretică și experimentală de determinare a parametrilor de interacțiune de ordinul II din dezvoltarea în serie Taylor a logaritmului coeficientului de activitate a azotului. Se utilizează drept stare de referință o soluție infinit diluată de azot într-o topitură Fe—Cr—Ni cu 24 % Cr și 12 % Ni și în consecință parametrii de interacțiune la raport constant al componenților inițiali.
Tehnica de lucru folosită se bazează pe metoda Sievert. Sînt prezentate valorile experimentale ale parametrilor de interacțiune de ordinul II determinați pentru sisteme metalice pluricomponente cu grad ridicat de aliere.

În cadrul termodinamicii procesului de solubilizare a azotului în sisteme metalice, studiul interacțiunii și influenței diverselor elemente de aliere asupra solubilității acestuia ocupă un loc important. Așezarea acestor studii pe baze teoretice și începutul unor cercetări sistematice datează din anul 1952 cînd C. Wagner [1] ridică problema posibilității dezvoltării în serie Taylor a logaritmului coeficientului de activitate. Astfel, în cazul reacției de solubilizare a azotului

$$1/2\{N_2\} \rightleftarrows [N] \qquad (1)$$

coeficientul de activitate (f_N) poate fi descris printr-o relație de tipul:

$$\log f_N = \log f_N^0 + \sum_{i=1}^{n} e_N^i X_i + 1/2 \sum_{i=1}^{n} e_N^{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=i+1}^{n} e_N^{ij} X_i X_j + \ldots \qquad (2)$$

*) Lucrarea experimentală a fost executată în cadrul specializării efectuate în laboratoarele Prof. Dr. Pehlke — Universitatea Ann Arbor.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 23 — 32, 1972

în care

f_N^0 reprezintă coeficientul de activitate al azotului în starea de referinţă;

X_iX_j exprimă în procente de greutate conţinutul în componentul i şi respectiv j al soluţiei luată în considerare;

e_N^i şi e_N^{ii}, e_N^{ij} — parametrii de interacţiune de ordinul I şi respectiv II definiţi prin următoarele relaţii:

$$e_N^i = \left(\frac{\partial \log f_N}{\partial X_i}\right)_{X_i \to 0}; \quad e_N^{ii} = \left(\frac{\partial^2 \log f_N}{\partial X_i^2}\right)_{\substack{X_i \to 0 \\ l \to 100}}; \quad e_N^{i,j} = \left(\frac{\partial^2 \log f_N}{\partial X_i \partial X_j}\right)_{\substack{X_i, X_j \to 0 \\ l \to 100}} \tag{3}$$

în care l reprezintă dizolvantul.

Pe baza ecuaţiilor de definire a parametrilor de interacţiune ca şi a faptului că coeficientul de activitate şi excesul energiei libere a dizolvantului (în cazul de faţă azotul) sînt corelate termodinamic va rezulta că de fapt parametrul de interacţiune exprimă variaţia în energia liberă a soluţiei cauzată de adăugarea elementului luat în considerare. Astfel de exemplu, o valoare pozitivă a parametrului de interacţiune $\left(\frac{\partial \log f_N}{\partial X_i}\right)$ implică o creştere în energia liberă a soluţiei ceea ce este echivalent cu o descreştere a solubilităţii elementului respectiv.

În mod obişnuit în cazul aliajelor pe bază de fier pentru determinarea parametrilor de interacţiune menţionaţi anterior se alege drept stare de referinţă, soluţia infinit diluată de azot în fier pur. Pe această bază au fost efectuate numeroase cercetări asupra sistemului Fe—N şi respectiv Fe—N—i [2]—[6] acumulîndu-se pînă în prezent date suficiente pentru caracterizarea parametrilor de interacţiune de ordinul I. O analiză de sinteză asupra acestor cercetări este făcută de către R. Pehlke şi Elliott [7]. Interesantă este şi rezolvarea pe care D. Cosma [8] o dă determinării parametrilor de interacţiune de ordinul I pentru cazul sistemelor pluricomponente.

Privitor la parametrii de interacţiune de ordinul II dintre cercetările efectuate amintim pe cele ale lui Bloosy [9] pe sistemul Fe—N—Cr—Ni cît şi cele ale lui Turnock [10] pe un sistem de tipul Fe—N—i—j *). Cu această ocazie a fost dovedit experimental că luarea în considerare a parametrilor de interacţiune de ordinul II, în vederea stabilirii comportării azotului în sisteme multicomponente de tipul oţelurilor inoxidabile contribuie la îmbunătăţirea modului de reprezentare a coeficientului de activitate.

Referitor la valorile coeficientului de activitate, considerăm că diferenţele relativ mari între valorile calculate pe baza parametrilor de interacţiune de ordinul I şi II şi cele efective rezultă din faptul că în sistemele metalice multicomponente, interacţiunea dintre elementele prezente este

*) i, j sînt elemente ca Nb, Mo, Si, Cr, Ni.

mult mai complexă decît în cele care au stat la baza determinării parametrilor de interacțiune Wagner. De asemenea sistemul multicomponent este mult îndepărtat de starea idealizată constituită din soluția infinit diluată de azot în fier pur. Apreciem de aceea că în cazul sistemelor metalice multicomponente cu grad ridicat de aliere — cazul oțelurilor inoxidabile și refractare — este mai rațională utilizarea drept stare de referință a unei soluții infinit diluate de azot într-un aliaj complex, din care să poată fi derivate clasele principale de oțeluri inoxidabile și refractare.

Reamintim de asemenea faptul că determinarea parametrilor de interacțiune se face pentru situația în care cantitatea de element i din soluție tinde către zero. În acest caz raportul dintre concentrațiile celorlalte elemente prezente se schimbă, funcție de compoziția inițială, apare deci oportună utilizarea pentru aceste cazuri a unei alte forme de exprimare a parametrilor de interacțiune.

Rezolvarea de principiu a fost dată de N. A. Gokcen [11] și Moro-Oka [12] care introduc noțiunea de „parametru de interacțiune la raport constant al procentelor de greutate" b_i^j definit prin relația

$$b_i^j = \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial \%_j}\right)_{\substack{j \to 0 \\ \%1/\%2/\ldots \%j-1/j+1/\%k}} \tag{4}$$

spre deosebire de parametrii Wagner clasici definiți prin relațiile (3) și denumiți ca „parametri de interacțiune la procente de greutate constantă".

W. M. Small și R. D. Pehlke [13] reluînd lucrările lui Toshisodo-Mori și Akoro-Moro Oka [12] definesc teoretic și experimental pentru cazul azotului parametrul de interacțiune de ordinul I (b_N^1). În lucrarea [14], [16] au fost definiți teoretic parametrii de interacțiune de ordinul II, la raport constant al procentelor de greutate, cît și expresia de dezvoltare în serie Taylor a coeficientului de activitate pentru noul mod de reprezentare a parametrilor de interacțiune. În cele ce urmează se vor prezenta lucrările experimentale și teoretice efectuate în vederea determinării valorii acestor parametri.

APARATURA ȘI TEHNICA EXPERIMENTALĂ

A fost folosită o instalație de tip Sieverts, a cărei schemă de principiu este prezentată în figurile 1, 2. Reținem ca elemente principale camera de reacție, circuitul de alimentare — evacuare a gazelor de lucru și sursa de alimentare cu energie.

Camera de reacție este executată din sticlă Vycor în interiorul căreia sînt plasate creuzetele din alumină dublu recristalizate. Camera de reacție se află în interiorul unui bazin de răcire cu circulație continuă de apă.

Circuitul de alimentare și evacuare a gazelor de lucru este constituit dintr-o tubulatură Pyrex, tren de purificare a gazelor, biuretă-rezervor, manometre și pompe de vid. Trenul de purificare este format dintr-o celulă catalitică și dintr-un set de două turnuri de uscare pe bază de sulfat

anhidru de calciu plasate înainte și după un cuptor tubular prevăzut cu o „sită tampon" din sîrmă de cupru și menținut la temperatura de 450°C.

Încălzirea încărcăturii metalice este realizată prin intermediul unui inductor alimentat de la un generator de 45 kV cu înaltă frecvență. Tem-

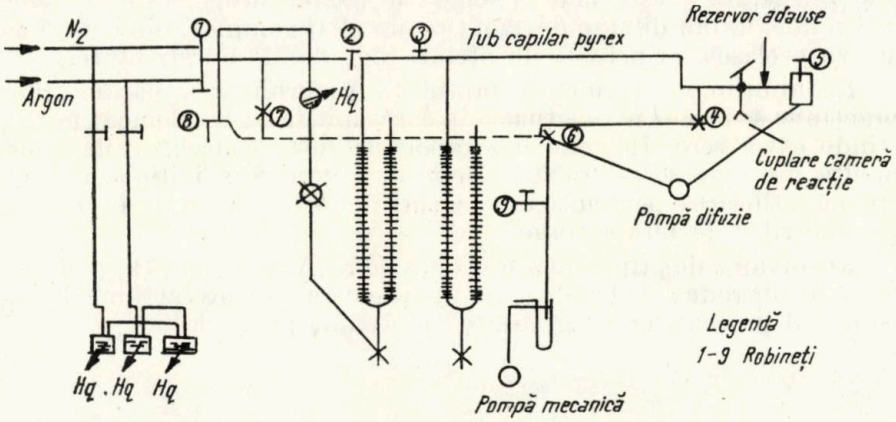


Fig. 1

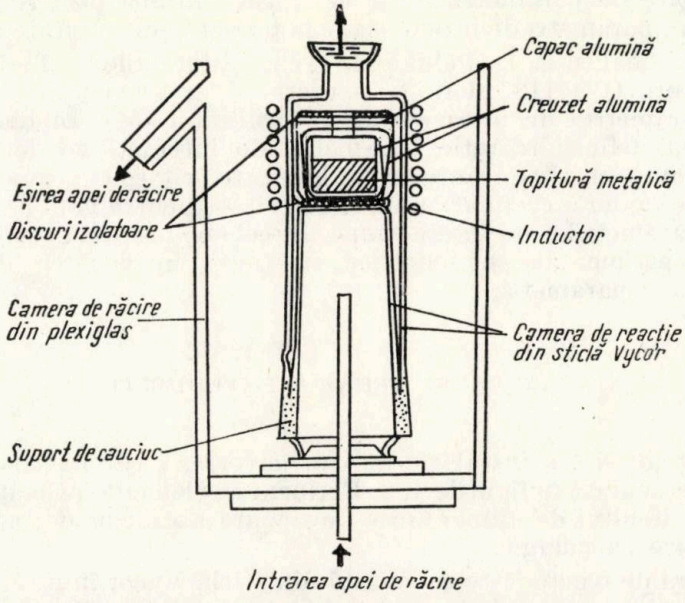


Fig. 2

peratura topiturii metalice este urmărită prin intermediul unui pirometru de radiație tip Northrup, cu celulă fotoelectrică de control, care vizează suprafața topiturii prin intermediul unei prisme de cuarț fixată pe o fereastră de cuarț.

Metoda de lucru are în vedere menținerea topiturii metalice în prezența unui volum cunoscut de azot la temperatura și presiunea dorită pînă la realizarea echilibrului dintre fazele reactante. Volumul aparent al camerei de lucru este determinat în aceleași condiții de temperatură și presiune prin introducerea unei cantități cunoscute de argon. În acest mod prin cunoașterea greutății topiturii metalice și a volumului de azot necesar realizării echilibrului devine posibil determinarea solubilității prin relații P—V—T [17].

În cadrul lucrării de față a fost aleasă drept stare de referință soluția infinit diluată de azot într-un aliaj pe bază de fier, conținînd 24% Cr și 12% Ni urmărindu-se influențele diferitelor adausuri ca Ni; Cr; Nb; Mo; Mn. În aceste condiții în vederea determinării parametrilor de interacțiune de ordinul II a fost necesară efectuarea tipurilor de șarje experimentale, arătate în tabela 1.

Tabela 1

Aliajul de bază	Adaus de element *i*	Adaus de element *j*
64% Fe + 24% Cr + 12% Ni	Cr	Mo; Nb; Mn
	Ni	Nb; Mo; Mn; Cr
	Mn	Mo; Nb
	Mo	Nb

Puritatea și proveniența materialelor utilizate este dată în tabela 2.

Tabela 2

Material	Proveniența	Puritate
Fier metalic	Crucible Steel Co.	N = 0,00015%; O = 0,0012%
Crom metalic	Union Carbide Co.	99,95%
Niobiu metalic	Fansteel Metallurgical Co.	99,78%
Mangan metalic	Union Carbide Co.	99,9% (electrolitic)
Molibden metalic	Fansteel Metallurgical Co.	99,95%
Nichel metalic	International Nickel Co.	99,95%
Creuzet din alumină	Morganite Inc.	99,95 Al_2O_3

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

Determinările prealabile de solubilitate a azotului în starea de referință (24% Cr + 12% Ni + 64% Fe), efectuate pentru temperatura de 1600°C și la presiunea de 1 ata, au dus la valoarea medie de 0,2884%. Coeficientul de variație a solubilității azotului cu temperatura a fost stabilit experimental la valoarea de $-0{,}47 \times 10^{-3}$% [N]/°C. A fost stabilit de asemenea (fig. 3) că sistemului de aliaj cercetat este aplicabilă legea lui Sieverts.

Pe baza determinărilor de solubilitate a azotului în sistemele de aliaje prezentate în tabela 1 cît şi a relaţiei lui Chipman [15]

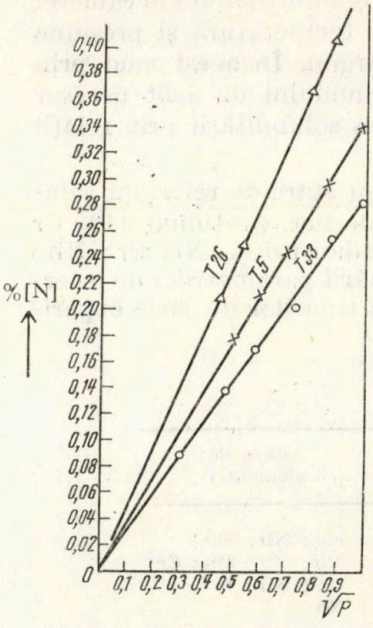


Fig. 3

$$\log f = \log [\%N]_0 - \log [\%N]_x \qquad (5)$$

în care

$[\%N]_0$ — reprezintă solubilitatea azotului în starea de referinţă;

$[\%N]_x$ — reprezintă solubilitatea azotului în aliajul Fe—Cr—Ni — i şi respectiv Fe — Cr —Ni—i—j

a devenit posibilă determinarea coeficientului de activitate (f).

În tabela 3 sînt prezentate valorile experimentale pentru un set din şarjele efectuate; în mod asemănător au fost obţinute date pentru toate sistemele de aliaje prezentate în tabela 1.

Din prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale se obţin ecuaţii de dependenţă între logaritmul coeficientului de activitate şi concentraţia elementului i şi j care apoi prin derivare succesivă, dau posibilitatea determinării parametrului de interacţiune b_N^{ij}, b_N^{ii}.

Rezolvarea grafică a acestei probleme este reprezentată în figurile 4 şi 5 pentru cazul i = Cr şi j = Nb; panta la origină a curbei $\frac{\partial \log f_N}{\partial X_i}$ în raport cu X_j reprezintă de fapt tocmai valoarea parametrului de interacţiune dorit

Tabela 3

Nr. şarje	Compoziţia iniţială, %			Adaos de element	[N]	$\log f_N$
	Fe	Cr	Ni	i j		
T_1	63,66	24,18	12,16	Cr = 2,87 % —	0,3448	—0,0776
				Nb = 0,93 %	0,3679	—0,1058
				1,93	0,3942	—0,1357
				3,04	0,4247	—0,1680
				4,32	0,4471	—0,1915
T_2	63,82	24,03	12,15	Cr = 4,60 % —	0,3866	—0,1273
				Nb = 0,96 %	0,4079	—0,1506
				1,86	0,4330	—0,1765
				2,74	0,4553	—0,1983
				3,55	0,4775	—0,2190
T_3	63,80	24,09	12,12	Cr = 5,63 % —	0,4078	—0,1504
				Nb = 0,98 %	0,4225	—0,1657
				1,96	0,4593	—0,2021
				3,03	0,4876	—0,2281
				4,16	0,5181	—0,2544

$b_N^{ij} = \dfrac{\partial \log f_N}{\partial X_i \, \partial X_j}$ (fig. 5), în cazul de față $b_N^{Cr,Nb}$. Pe această cale, prelucrarea datelor experimentale a dus la valorile pentru $\left(\dfrac{\partial^2 \log f_N}{\partial X_i \, \partial X_j}\right)_{exp}$ prezentate în tabela 4.

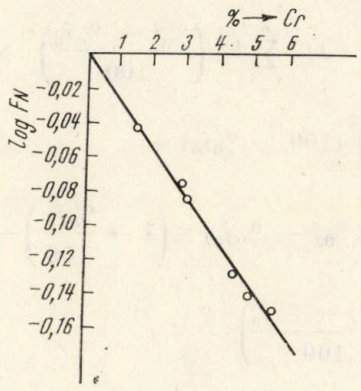


Fig. 4

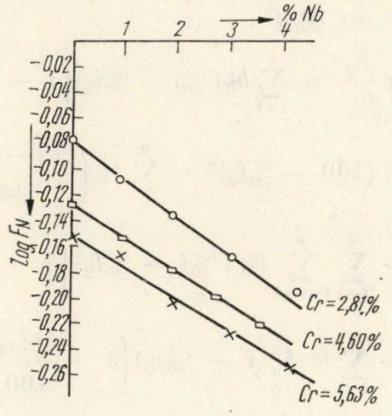


Fig. 5

Tabela 4

Element		$\left(\dfrac{\partial^2 \log f_N}{\partial X_i \, \partial X_j}\right)^{exp.}_{\substack{X_i \to 0 \\ X_j \to 0}}$
i	*j*	
Ni	Nb	−0,000297
	Mo	−0,000157
	Mn	−0,000321
	Cr	−0,000596
Cr	Nb	+0,00239
	Mo	+0,000254
	Mn	+0,000434
Mn	Nb	+0,00206
	Mo	+0,000340
Mo	Nb	+0,000296

În cadrul metodicii de lucru utilizate și a intervalului de compoziție cercetat a fost găsită o dependență liniară între $\log f_N^i$ și i; în aceste condiții $\dfrac{\partial^2 \log f_N}{\partial i^2}$ adică parametrul de autointeracțiune este nul.

Trebuie avut în vedere că valorile $\left(\dfrac{\partial^2 \log f_N}{\partial X_i \, \partial X_j}\right)_{exp}$ au fost obținute în situația $i \neq$ const., deoarece prin metodica de lucru au fost efectuate adausuri succesive de elemente j în topitura metalică conținînd $\%i = \%i_0$ (vezi tabela 3).

Corecția valorilor experimentale pentru parametrul de interacțiune $\left(\frac{\partial^2 \log f_N}{\partial X_i \, \partial X_j}\right)$ se va obține prin diferențierea succesivă a ecuației de devzoltare în serie Taylor a coeficientului de activitate în raport cu % X_j și % X_i pentru condiția $X_j = 0$, $X_i = 0$.

Astfel pentru cazul unui sistem multicomponent pe baza celor arătate în lucrarea [14] coeficientul de activitate f_N, este descris printr-o relație de tipul:

$$\log \frac{f_N}{f_{N_0}} = \sum_{i=1}^{n} b_N^i (\%i - \%i_0)\left(1 - \frac{\%i_0}{100}\right) + 1/2 \sum_{i=1}^{n} b_N^{ii}\left(\frac{\%i - \%i_0}{100}\right)^2 \times$$

$$\times (100 - \%i_0)^2 - \sum_{i=1}^{n} b_N^i \left(\frac{\%i - \%i_0}{100}\right)^2 (100 - \%i_0) +$$

$$+ \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=i+1}^{n} b_N^{ij} (\%i - \%i_0)\left(1 - \frac{i_0}{100}\right)(\%j - \%j_0) \times \left(1 - \frac{\%j_0}{100}\right) -$$

$$- \sum_{i=1}^{n} b_N^i (\%i - \%i_0)\left(1 - \frac{2\%i_0}{100}\right)\left(\frac{\%j - \%j_0}{100}\right).$$

Derivarea ecuației (6) în raport cu X_j și X_i sub condiția $X_j = 0$; $X_i = 0$ pentru cazul unui sistem conținînd ca elemente Cr, Ni, i și respectiv j duce la relația

$$\left.\frac{\partial^2 \log f_N}{\partial X_i \, \partial X_j}\right|_{\substack{X_i=0 \\ X_j=0}} = b_N^{Cr} \frac{X_{Cr}^0}{100^2}\left(1 - \frac{X_{Cr}^0}{100}\right) + b_N^{Ni}\left(1 - \frac{X_{Ni}^0}{100}\right) - b_N^i \frac{1}{100} +$$

$$+ b_N^{Cr,Cr} \frac{X_{Cr}^{02}}{100^4}(100 - X_{Cr}^0)^2 - 2\, b_N^{Cr} \frac{X_{Cr}^{02}}{100^4}(100 - X_{Cr}^0) +$$

$$+ b_N^{NiNi} \frac{X_{Ni}^{02}}{100^4}(100 - X_{Ni}^0)^2 - 2 b_N^{Ni} \frac{X_{Ni}^{02}}{100^4}(100 - X_{Ni}^0) +$$

$$+ 2 b_N^{CrNi} \frac{100 - X_{Cr}^0}{100^6}(100 - X_{Ni}^0) X_{Cr}^0 X_{Ni}^0 - 2 b_N^{Cr} \frac{100 - 2X_{Cr}^0}{100^4} X_{Cr}^0 X_{Ni}^0 -$$

$$- b_N^{Cr\,i} \frac{100 - X_{Cr}^0}{100^2} X_{Cr}^0 + 2 b_N^{Cr} \frac{100 - 2X_{Cr}^0}{100^3} X_{Cr}^0 - b_N^{Cr\,j} \frac{100 - X_{Cr}^0}{100^2} X_{Cr}^0 -$$

$$- b_N^{Ni\,i} \frac{100 - X_{Ni}^0}{100^2} X_{Ni}^0 + 2 b_N^{Ni} \frac{100 - 2X_{Ni}^0}{100^3} X_{Ni}^0 -$$

$$- b_N^{Ni\,j} \frac{100 - X_{Ni}^0}{100^2} X_{Ni}^0 + b_N^{ij} - b_N^i \frac{1}{100}.$$

Înlocuind în această relație valorile corespunzătoare soluției de referință $X^0_{Cr} = 24\%$; $X^0_{Ni} = 12\%$ cît și cele obținute experimental [16]

$$b_N^{Cr} = -0{,}0274 \text{ și respectiv } b_N^{Ni} = 0{,}0113$$

se obține, prin neglijarea termenilor a căror valoare este aproape de zero, următoarea relație :

$$b_N^{ij} = \left(\frac{\partial^2 \log f_N}{\partial X_i \, \partial X_j}\right)^{măs.}_{\substack{X_i=0 \\ X_j=0}} + 2\,\frac{b_N^i}{100} + 0{,}0000451 - 0{,}04\; b_N^{CrNi} +$$

$$+ 0{,}2\;(b_N^{Cr\,i} + b_N^{Cr\,j}) + 0{,}1\;(b_N^{Ni\,i} + b_N^{Ni\,j}).$$

Recalculînd pe baza acestei relații valorile experimentale $\frac{\partial^2 \log f_N}{\partial X_i \, \partial X_j}$ prezentate în tabela 4 se obțin următoarele valori ale parametrului de interacțiune de ordinul II.

Tabela 5

b_N^{CrNb}	b_N^{CrMo}	b_N^{CrMn}	b_N^{NiCr}	b_N^{NiNb}	b_N^{NiMo}
0,00230	−0,000360	−0,000138	−0,00044	0,00041	−0,000031

b_N^{NiMn}	b_N^{MnNb}	b_N^{MnMo}	b_N^{MoNb}
−0,000165	0,00228	0,00000	0,000646

Valoarea experimentală obținută pentru b_N^{NiCr} este apropiată de valorile prezentate de alți cercetători ca −0,00025 [9] și respectiv −0,00041 [10]. Pentru celelalte valori nu se pot face aprecieri comparative deoarece cele găsite în literatura de specialitate se referă la sisteme de tipul Fe—i—j [7]—[9] față de Fe—Cr—Ni—i—j care au stat la baza acestei lucrări.

CONCLUZII

Analiza interacțiunii din sistemele multicomponente cu grad ridicat de aliere arată că în vederea descrierii comportării coeficientului de activitate a azotului este utilă folosirea parametrilor de interacțiune la raport constant al procentelor de greutate.

În această situație lipsa datelor din literatura de specialitate privind valorile experimentale ale parametrilor de interacțiune de ordinul II a făcut necesară efectuarea de cercetări experimentale în acest domeniu.

A fost folosită în acest scop aparatura și metodica Sieverts, obținîndu-se valorile parametrilor de interacțiune

b_N^{CrNb}; b_N^{CrMo}; b_N^{CrMn}; b_N^{CrNi}; b_N^{NiNb}; b_N^{NiMo}; b_N^{NiMn}; b_N^{MnNb}; b_N^{MnMo}; b_N^{MoNb}.

Pe baza valorilor experimentale obținute devine posibil efectuarea unor estimări cantitative privind eficiența folosirii modelului de dezvoltare în serie Taylor a coeficientului de activitate —determinat prin valorile parametrilor de interacțiune la raport constant — precum și oportunitatea utilizării în acest scop a termenilor de ordinul II ai seriei.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Addison Wesley Cambridge, Mass., 1952.
2. Kashyop, N. Parllee, AIME trans., 1958, **212**, 86—91.
3. Kootz, Arch. Fisenhuttenw., 1941, **15**, 77.
4. Kurockkin și alții, Doklodî Akad. Nauk SSSR, 1952, **84**, 329.
5. M. M. Karnaukhov, Morozov, Bull. Acad. Sci. U.R.S.S., 1947, **735**.
6. Fedotov, Samarin, Doklodî Akad. Nauk S.S.S.R., 1958, **122**, 597.
7. R. D. Pehlke, J. F. Elliott, Trans. of the Metallurgical Soc. of AIME, 1960. **218**, 1088 — 100.
8. D. Cosma, *Cercetări asupra solubilizării azotului în oțel inoxidabil Cr—Mn—Ni—N și a dimensiunilor elementelor structurale de tip Me_XN prezente în acest oțel în stare lichidă*. Teză de doctorant, I. P. București, 1969.
9. R. G. Bloosey, R. D. Pehlke, Trans. of the Metallurgical Soc of AIME, 1968, **242**, 2457—2459.
10. P. H. Turnock, R. D. Pehlke, Trans. of the Metallurgical Soc. of AIME, **236**, 1540—1546.
11. N. A. Gokcen, Trans. AIME, 1960, **218**, 533.
12. T. Mori, Mora-Oka, Kyoto University Publication, Kyoto, Japan, 1966, 81—119.
13. W. M. Small, R. D. Pehlke, Trans. of the Metallurgical Soc. of AIME, 1968, **242**, 2501—2505.
14. C. Rizescu, Cercetări metalurgice, 1971, *12*, 179—183.
15. R. G. Ward, *An introduction to the Physical chemistry of Iron and Steel Making*. Londra, 1962.
16. C. Rizescu, *Cercetări privind studiul solubilității azotului în sisteme metalice multicomponente cu grad ridicat de aliere*.
    Comunicare la a XIV-a sesiune științifică a I. P. București, aprilie, 1971.
17. Humbert, Elliott, Trans. AIME, 1960, **218**, 1076.

STUDIUL PRIN MODELAREA MATEMATICĂ A FENOMENULUI DE SOLIDIFICARE ȘI RĂCIRE AL UNUI LINGOU DE OȚEL DE 17 TONE

MARTHA SĂLCUDEAN, MINEL COSTESCU

Se prezintă un model matematic de studiu al solidificării, răcirii și încălzirii unui lingou de oțel de 17 tone.
Se realizează o integrare numerică a ecuației transmisiei de căldură în mediul bifazic al lingoului și în lingotieră.
Se prezintă variația temperaturii în cîteva puncte caracteristice ale lingoului precum și evoluția conținutului de căldură, date necesare în vederea stabilirii fluxului tehnologic de solidificare, răcire și încălzire a lingoului.

Industria siderurgică modernă se caracterizează prin ponderea crescîndă a lingourilor cu greutate mare. La aceste lingouri stabilirea unor parametri optimi de solidificare, răcire și încălzire are o importanță tehnică și economică deosebită, date fiind costurile înalte și ciclul lung de fabricație.

Ținînd seama de considerentele de mai sus, rezultă necesitatea cunoașterii evoluției frontului de solidificare, precum și a variației conținutului de căldură al lingoului, în vederea stabilirii unui flux tehnologic rațional de la terminarea turnării pînă la începerea solidificării.

Metodele cunoscute, utilizate în vederea obținerii datelor asupra solidificării și răcirii lingourilor se pot împărți în următoarele categorii :

A — metode experimentale bazate pe măsurători efectuate asupra lingoului și lingotierei ;

B — metode de modelare fizică ;

C — metode de modelare matematică.

A. Dintre metodele experimentale cele mai utilizate în prezent se pot cita :

a) Măsurători de temperatură în interiorul lingourilor ; acestea prezintă avantajul furnizării unor date certe privind evoluția frontului de solidificare. Aceste măsurători, din cauza dificultăților experimentale, se utilizează în special la lingourile mici. Ele oferă informații asupra unui număr redus de puncte din lingou, deci calculul conținutului de căldură

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 33 — 45, 1972

se poate face doar cu aproximații mari, admițînd anumite ipoteze simplificatoare asupra distribuției de temperaturi [1].

b) Măsurători de temperatură în interiorul lingotierei; considerînd lingotiera drept calorimetru, se calculează căldura cedată de lingou, dar nu se poate determina evoluția frontului de solidificare [2].

c) Măsurători efectuate pe suprafața lingoului. Determinarea timpului de solidificare total se bazează pe accelerarea răcirii, care are loc în urma dispariției sursei interne de căldură [3].

d) Măsurători de grosime ale stratului de oțel solidificat, efectuate prin răsturnarea lingourilor. Se obțin astfel date asupra evoluției frontului de solidificare (însă numai pentru perioada inițială a solidificării) și nu se obțin date privitor la variația conținutului de căldură.

e) Introducerea de izotopi radioactivi în timpul solidificării în interiorul lingoului furnizează informații privind evoluția frontului de solidificare; se obțin date și asupra începutului solidificării, perioadă în care datele se obțin greu prin măsurători directe. Metoda este destul de laborioasă, costisitoare și nu dă date privitor la evoluția conținutului de căldură [4].

B. Metodele de modelare fizică cele mai cunoscute sînt:

a) Modelarea la temperatură joasă, care se face pe baza egalității criteriilor obținute din analiza ecuațiilor diferențiale ale transmisiei de căldură în condițiile dé unicitate corespunzătoare. Această modelare nu este costisitoare, obținîndu-se date cu caracter informativ asupra evoluției frontului de solidificare [5].

b) Modelarea electrică se bazează pe analogia unor fenomene din cîmpul electric cu cele dintr-un cîmp de temperaturi. Cu ajutorul unor circuite electrice se modelează solidificarea și răcirea lingoului, modelul electric îndeplinind de fapt funcțiunea unui calculator analogic [6].

C. Metodele matematice cele mai cunoscute sînt următoarele:

a) soluționarea analitică a ecuației de transmitere de căldură

$$c\rho\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\tau}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda\frac{\partial t}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda\frac{\partial t}{\partial y}\right), \tag{1}$$

unde

t este temperatura,
τ — timpul,
λ — conductibilitatea termică,
ρ — densitatea,
c — căldura specifică.

A găsi soluția acestei ecuații înseamnă a determina o funcție $u\ (x, y)$ care să satisfacă relația (1) și să fie continuă împreună cu primele sale două derivate într-un domeniu dat. Integrala generală a acestei ecuații depinde de funcții arbitrare. În practică nu se cere integrala generală, ci determinarea unei soluții particulare, care să verifice condițiile suplimentare date. Rezultă sisteme de ecuații atît de complicate, încît determinarea soluțiilor pentru majoritatea cazurilor practice este imposibilă.

Soluţionarea ecuaţiei se poate face pe baza unui număr mare de ipoteze simplificatoare, care fac ca relaţia matematică să nu mai reprezinte fenomenul fizic real.

b) Soluţionarea ecuaţiei diferenţiale a căldurii (1) prin diferenţe finite — este o metodă numerică ce transformă ecuaţia diferenţială cu derivate parţiale într-o ecuaţie cu diferenţe finite. Se consideră că transmiterea de căldură are loc staţionar pe intervale de timp $\Delta\tau$. Integrarea are loc prin iteraţii pe intervale de timp succesive $\Delta\tau$. Modelul matematic alcătuit pe baza soluţionării ecuaţiei căldurii prin diferenţe finite reprezintă o metodă simplă şi destul de certă pentru determinarea cîmpului de temperaturi în lingou în diferitele etape ale solidificării şi răcirii sale. Din acest motiv s-a considerat util studiul prin modelare matematică cu ajutorul ecuaţiei cu diferenţe finite a evoluţiei solidificării şi răcirii lingourilor mari.

S-a ales un model bidimensional care este satisfăcător pentru studierea transmiterii căldurii în corpul lingoului; erorile care apar prin neglijarea transmiterii căldurii pe axa longitudinală afectează piciorul lingoului şi maselota, ele putînd constitui obiectul unui studiu separat [7].

Se porneşte de la ecuaţia de transmitere a căldurii (1) care prin transformări simple ia forma:

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{\rho}\left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2}\right), \tag{2}$$

unde

H reprezintă conţinutul de căldură.

Relaţia (2) are avantajul obţinerii directe a conţinutului de căldură, permiţînd includerea în valoarea sa şi a căldurii latente de topire. Dacă funcţia $t\ (x, y)$ se dezvoltă în serie Taylor, se neglijează termenii de ordin superior şi se înlocuieşte în ecuaţia (2) se obţine relaţia:

$$H_{m,n,\tau+1} = H_{m,n,\tau} + \frac{2\lambda \cdot \Delta\tau}{\rho \cdot \Delta x_1 \cdot \Delta x_2(\Delta x_1 + \Delta x_2)}\,[\Delta x_1 \cdot t_{m+1,n,\tau} + \Delta x_2 \cdot t_{m-1,n,\tau} -$$

$$- (\Delta x_1 + \Delta x_2) t_{m,n,\tau}] + \frac{2\lambda \cdot \Delta\tau}{\rho \cdot \Delta y_1 \cdot \Delta y_2(\Delta y_1 + \Delta y_2)}\,[\Delta y_1 \cdot t_{m,n-1,\tau} +$$

$$+ \Delta y_2 \cdot t_{m,n+1,\tau} - (\Delta y_1 + \Delta y_2) t_{m,n,\tau}]. \tag{3}$$

Această relaţie este valabilă în interiorul corpului lingoului, unde transmiterea de căldură are loc prin conductibilitate.

Temperatura într-un punct al lingoului rezultă ca o medie ponderată a temperaturii punctelor vecine (fig. 1).

Pentru suprafeţele de separaţie, respectiv suprafaţa lingoului, precum şi pentru suprafeţele exterioare şi interioare ale lingotierei, temperatura unui punct depinde de temperatura punctului vecin, precum şi de schimbul de căldură care are loc la suprafaţa de separaţie (ceea ce reprezintă de fapt o condiţie de unicitate de tipul II). Pentru suprafeţele de separaţie

ale lingoului și lingotierei (fig. 2) ecuația va fi de forma :

$$H_{m,n,\tau+1} = H_{m,n\tau} + \frac{2\lambda \cdot \Delta\tau}{\rho \cdot \Delta x_1 \cdot \Delta x_2(\Delta x_1 + \Delta x_2)} [\Delta x_1 \cdot t_{m+1,n,\tau} + \Delta x_2 \cdot t_{m-1,n,\tau} - \\ - (\Delta x_1 + \Delta x_2)\, t_{m,n,\tau}] + \frac{2\lambda \cdot \Delta\tau}{\rho(\Delta y)^2}\left[t_{m,n-1,\tau} - \frac{W \cdot \Delta y}{\lambda} - t_{m,n,\tau}\right]. \quad (4)$$

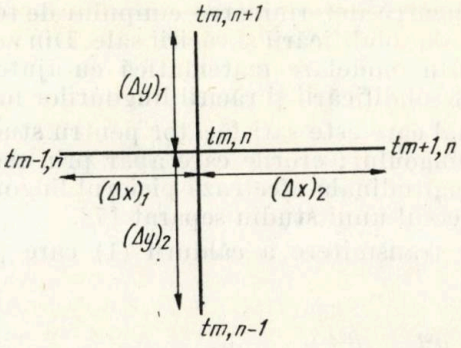


Fig. 1. — Nod în interiorul lingoului.

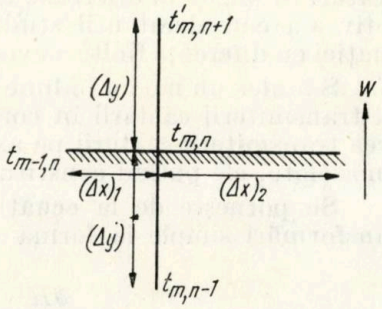


Fig. 2. — Nod pe o suprafață limită (suprafața lingoului, suprafața exterioară sau interioară a lingotierei).

În această ecuație W reprezintă fluxul de căldură și are expresia :

$$W = \varepsilon\sigma(T_1^4 - T_2^4) + C(T_1 - T_2) \quad (5)$$

unde

ε este factor de emisie,

σ — constanta lui Stefan,

$T_{1,2}$ — temperatura punctelor între care are loc schimbul de căldură prin radiație și convecție,

C — se admite că este o constantă calculată pentru o temperatură cuprinsă între T_1 și T_2.

Pentru colțul lingoului, respectiv al lingotierei, care constituie intersecția a două plane de separație, relația este de forma (fig. 3)

$$H_{m,n,\tau+1} = H_{m,n,\tau} + \frac{2\lambda \cdot \Delta\tau}{\rho(\Delta x)^2}\left[t_{m-1,n,\tau} - \frac{W \cdot \Delta x}{\lambda} - t_{m,n,\tau}\right] + \frac{2\lambda \cdot \Delta\tau}{\rho(\Delta y)^2} \cdot \\ \cdot \left[t_{m,n-1,\tau} - \frac{W \cdot \Delta y}{\lambda} - t_{m,n,\tau}\right]. \quad (6)$$

Modelul matematic prin diferențe finite s-a aplicat unui lingou din oțel carbon calmat cu $C \leqslant 0{,}22\,\%$ de la C.S.G., având dimensiunile 790 × × 1490/860 × 1530/2000.

Secţiunile transversale ale lingoului şi lingotierei (respectiv, avînd în vedere condiţiile de simetrie, un sfert din acestea) au fost împărţite cu o reţea, avînd 32 noduri (fig. 4), fiecare nod reprezentînd temperatura medie a zonei adiacente.

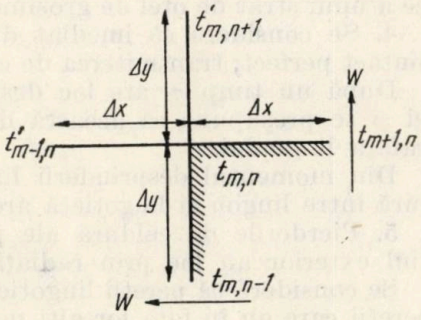
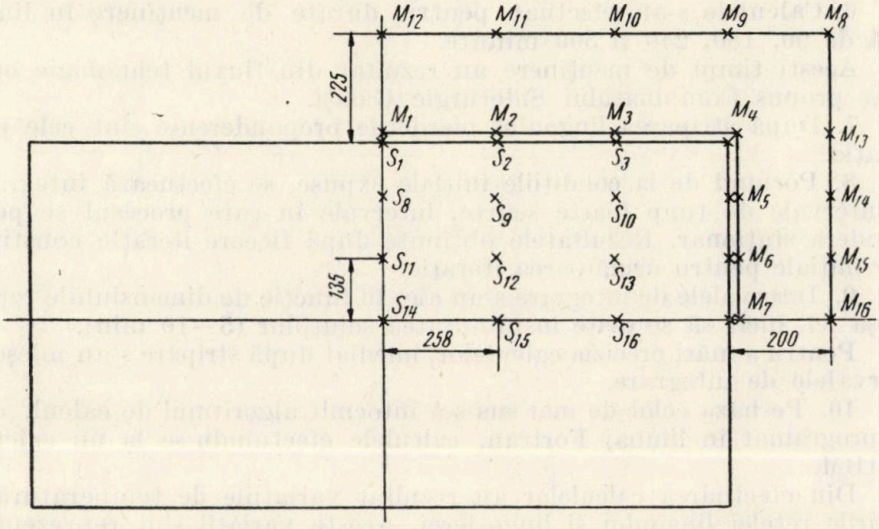


Fig. 3. — Nod la intersecţia a două suprafeţe limită.

Fig. 4. — Reţeaua utilizată pentru aplicarea metodei cu diferenţe finite.



În cele ce urmează se prezintă cîteva din consideraţiile şi ipotezele care au stat la baza rezolvării prin metoda diferenţelor finite a problemei transmiterii căldurii în lingotieră şi în mediul bifazic din lingou.

1. Se neglijează căldura de supraîncălzire şi existenţa curenţilor de convecţie.

2. Se consideră că degajarea căldurii latente de topire are loc izoterm, ceea ce în cazul oţelurilor cu conţinut scăzut de carbon este o ipoteză admisibilă.

3. Se consideră că în momentul iniţial are loc următoarea distribuţie de temperaturi:

— punctele din interiorul lingoului au temperatura egală cu temperatura lichidus;

— punctele de pe suprafaţa exterioară a lingotierei au o temperatură de 50°C ;

— punctele de pe suprafaţa lingoului şi lingotierei au temperaturi care rezultă dintr-un bilanţ termic efectuat pe un interval de timp foarte scurt, considerîndu-se că în momentul iniţial are loc solidificarea instantanee a unui strat de oţel de grosime limitată.

4. Se consideră că imediat după turnare lingoul şi lingotiera sînt în contact perfect, transmiterea de căldură avînd loc prin conductibilitate.

După un timp τ, are loc desprinderea lingoului de peretele lingotierei şi se presupune că această desprindere are loc simultan pe toată suprafaţa lingoului.

Din momentul desprinderii lingoului de lingotieră transmiterea de căldură între lingou şi lingotieră are loc prin radiaţie şi convecţie.

5. Pierderile de căldură ale pereţilor exteriori ai lingotierei către mediul exterior au loc prin radiaţie şi convecţie.

Se consideră că pereţii lingotierei pierd în mod egal, neglijînd faptul că pereţii care au în faţa lor alţi pereţi de lingotieră calzi au în realitate pierderi mai reduse. Aceeaşi ipoteză se acceptă şi pentru lingoul stripat.

6. Calculele s-au efectuat pentru durate de menţinere în lingotieră de 90, 180, 240 şi 300 minute.

Aceşti timpi de menţinere au rezultat din fluxul tehnologic optimizat propus Combinatului Siderurgic Galaţi.

7. După striparea lingoului pierderile preponderente sînt cele prin radiaţie.

8. Pornind de la condiţiile iniţiale expuse, se efectuează integrarea pe intervale de timp foarte scurte, intervale în care procesul se poate considera staţionar. Rezultatele obţinute după fiecare iteraţie constituie date iniţiale pentru următoarea iteraţie.

9. Intervalele de integrare s-au ales în funcţie de dimensiunile reţelei în aşa fel, încît să se evite instabilitatea soluţiilor (5—10 min).

Pentru a mări precizia calculelor, imediat după stripare s-au micşorat intervalele de integrare.

10. Pe baza celor de mai sus s-a întocmit algoritmul de calcul, care s-a programat în limbaj Fortran, calculele efectuîndu-se la un calculator IBM.

Din efectuarea calculelor au rezultat variaţiile de temperatură în nodurile reţelei lingoului şi lingotierei. Aceste variaţii sînt reprezentate în figurile 5, 6, 7, 8 pentru lingou la diferiţi timpi de stripare şi în figura 9 pentru lingotieră. Evoluţia conţinutului de căldură al lingoului este reprezentată în figura 10 pentru lingoul menţinut în lingotieră şi în aer.

Din analiza diagramelor din figurile 5, 6, 7, 8 şi 10 rezultă următoarele :

— Timpul de solidificare totală a lingoului în lingotieră este de 190 min.

— Din relaţia lui Field

$$d = k\sqrt{\tau},$$

unde

d este grosimea stratului solid,

τ — timpul de la turnare (se consideră ca moment zero momentul umplerii jumătăţii lingoului), rezultă $k = 29$.

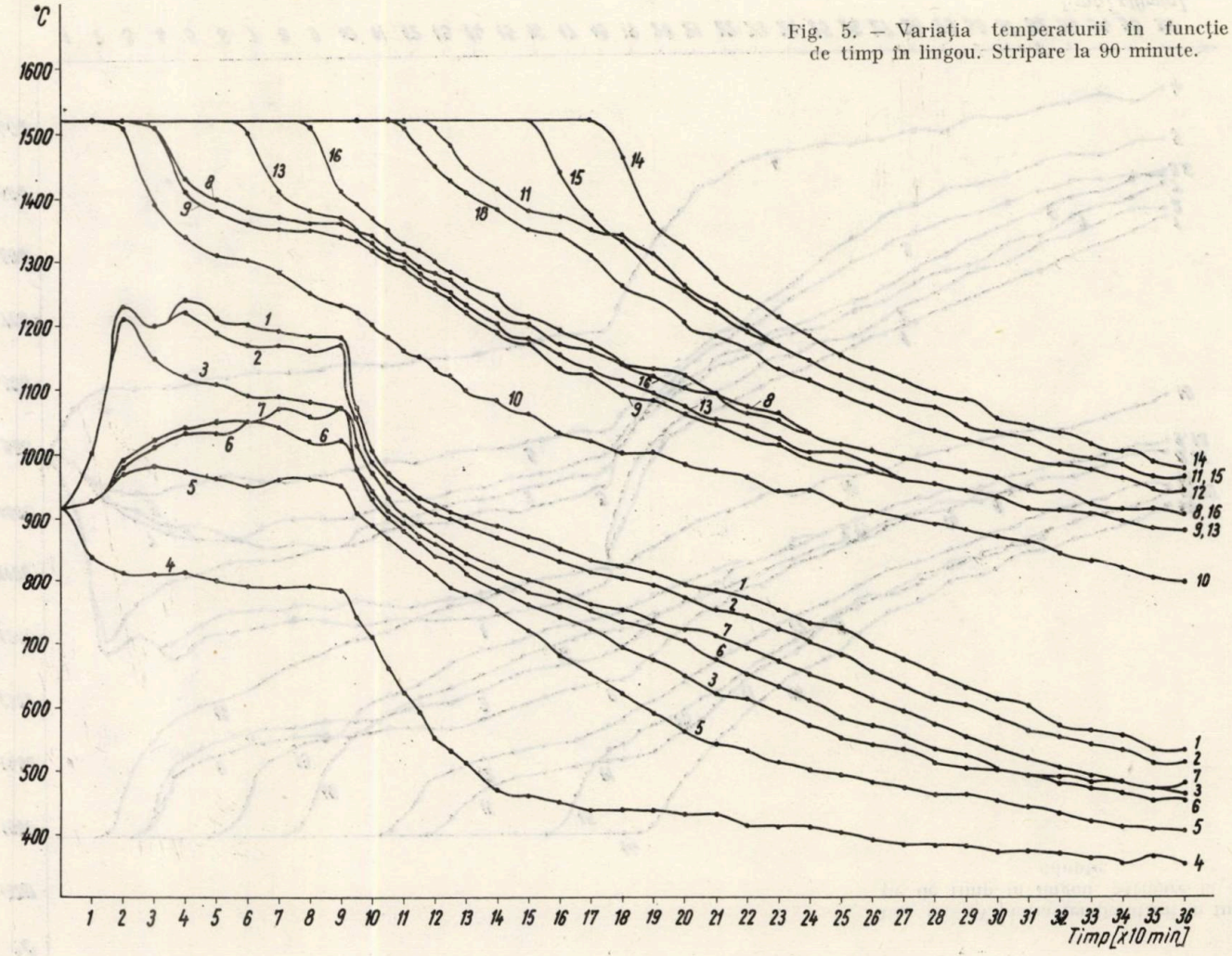


Fig. 5. — Variația temperaturii în funcție de timp în lingou. Stripare la 90 minute.

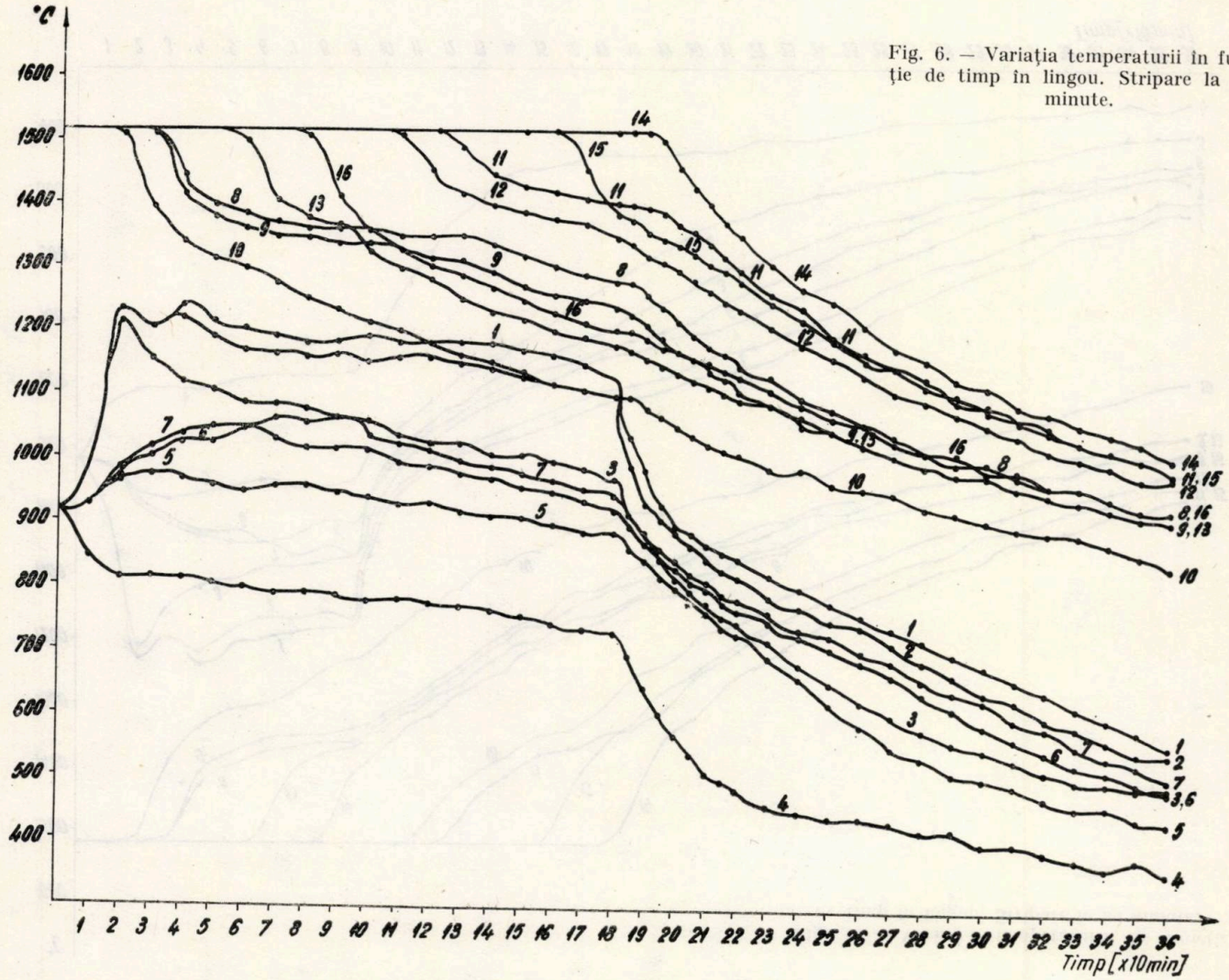


Fig. 6. — Variația temperaturii în funcție de timp în lingou. Stripare la 180 minute.

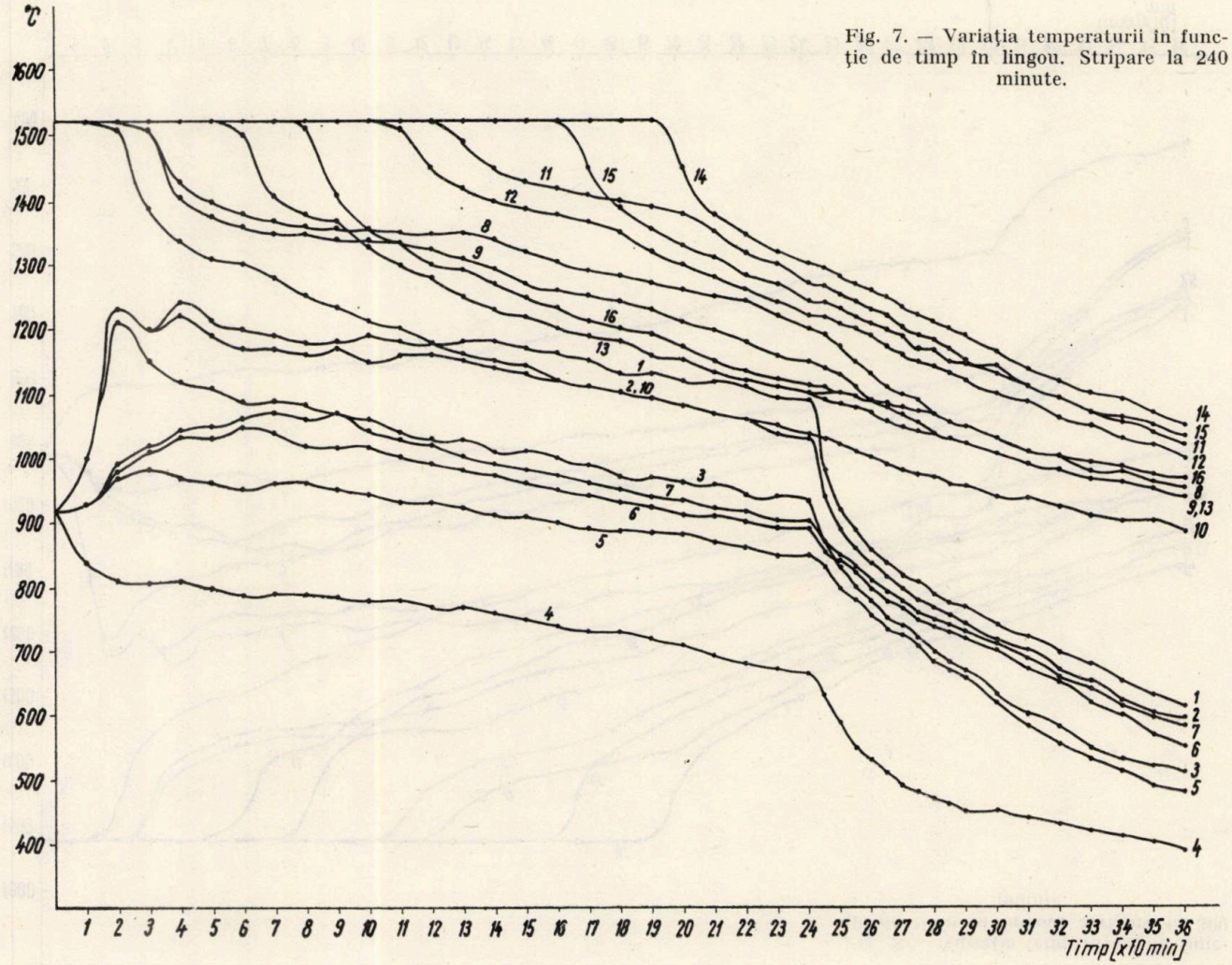


Fig. 7. — Variaţia temperaturii în funcţie de timp în lingou. Stripare la 240 minute.

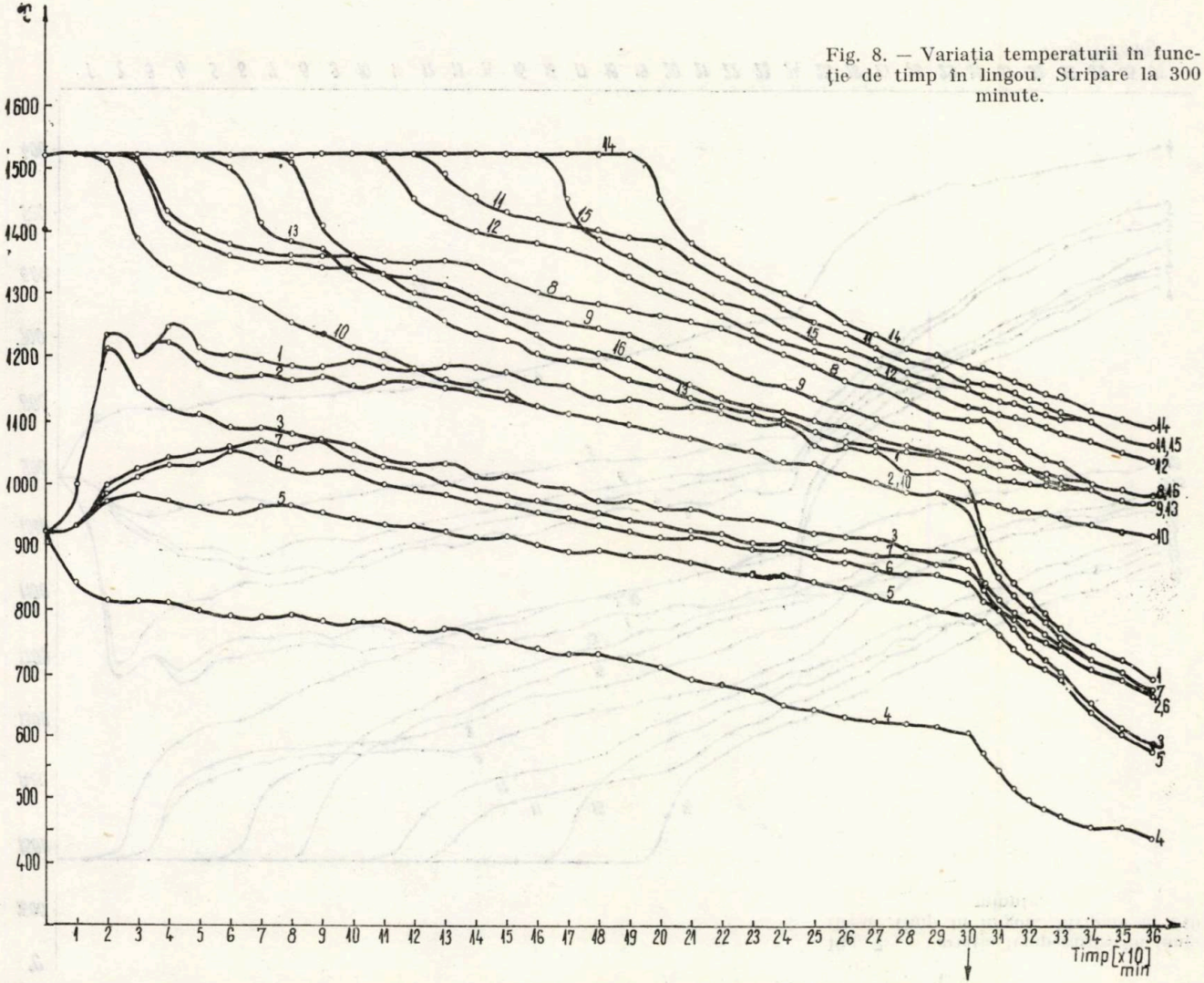


Fig. 8. — Variația temperaturii în funcție de timp în lingou. Stripare la 300 minute.

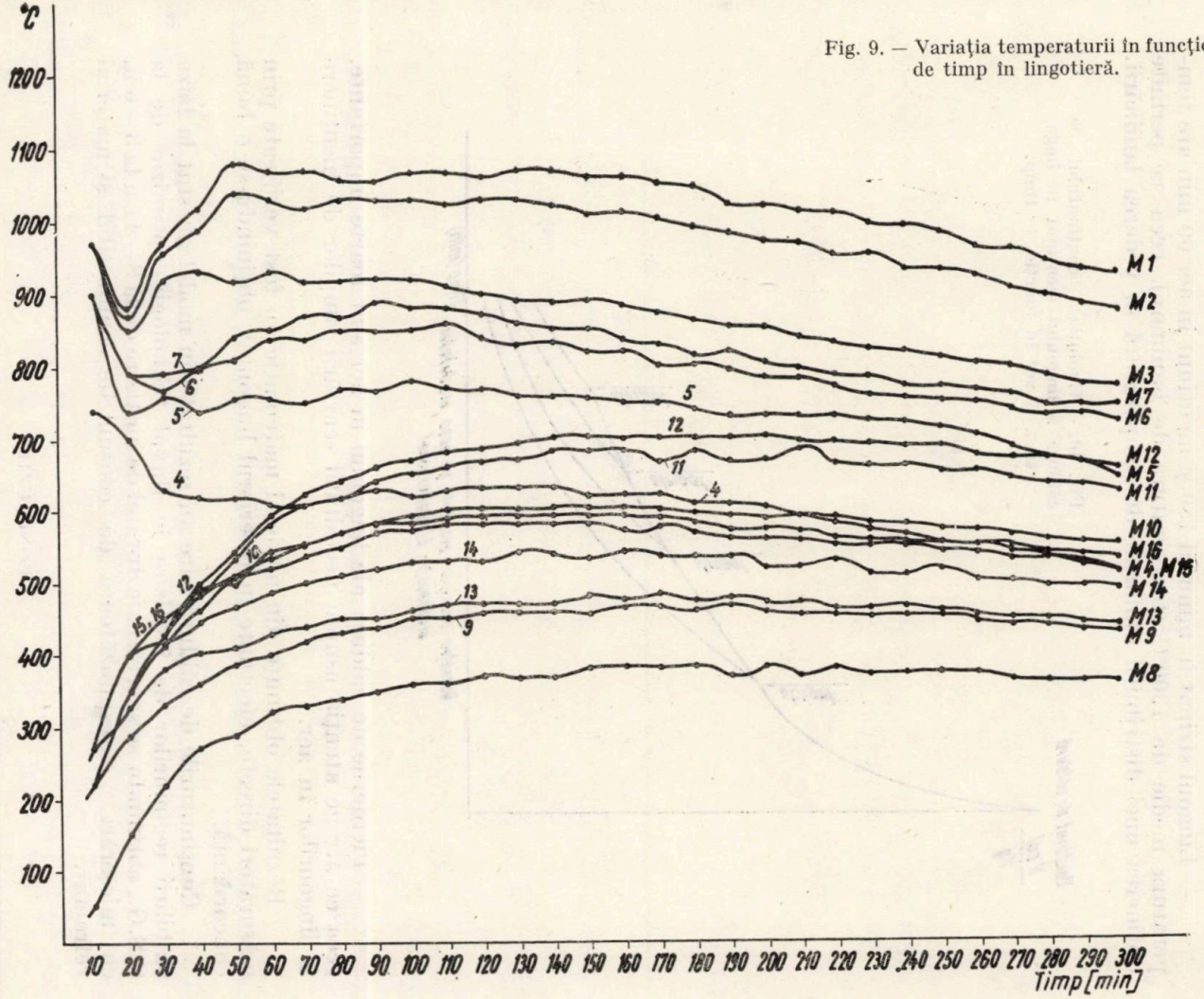


Fig. 9. — Variaţia temperaturii în funcţie de timp în lingotieră.

— Lingoul stripat la 90 min și menținut în aer 60 min păstrează centrul la temperatura lichidus, avînd astfel o rezervă de căldură importantă.

— Lingoul stripat în minutul 180 și menținut în aer 60 min are temperatura medie de 1300°C (temperatura de laminare), ceea ce permite obținerea unei distribuții uniforme de temperatură în vederea laminării.

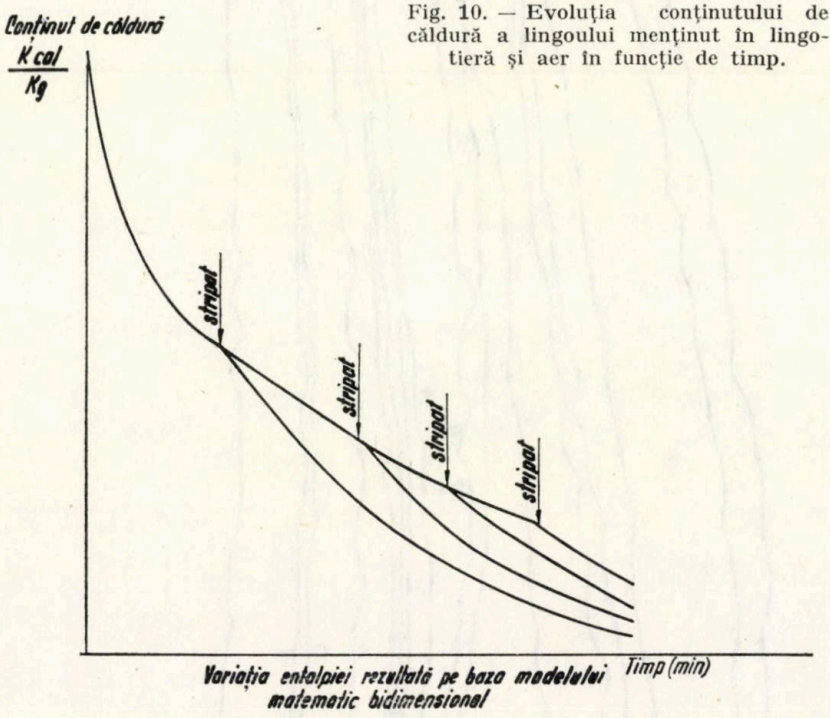


Fig. 10. — Evoluția conținutului de căldură a lingoului menținut în lingotieră și aer în funcție de timp.

— Pierderile de căldură ale lingoului în aer sînt foarte importante, ceea ce atrage atenția asupra necesității scurtării timpilor de menținere a lingourilor în aer.

Rezultatele obținute din modelul matematic au fost verificate prin măsurători directe, efectuate în interiorul lingoului, obținîndu-se o bună concordanță.

Conținuturile de căldură care au rezultat din model au stat la baza stabilirii regimurilor de încălzire în fluxul tehnologic optimizat de la C.S.G., obținîndu-se scurtări ale duratei de încălzire de la 8—11 h la 3—6 h, cu micșorări corespunzătoare de consum de combustibil și material refractar.

CONCLUZII

Modelarea matematică a solidificării și răcirii lingoului prin ecuații cu diferențe finite este o metodă adecvată de studiu al acestui proces.

Modelul dă o imagine apropiată de realitate a evoluţiei frontului de solidificare, asigurînd precizia necesară din punct de vedere tehnologic.

Evoluţia conţinutului de căldură este determinată cu precizie mai bună decît prin alte metode şi este de mare utilitate în stabilirea corectă a unor regimuri de încălzire.

Modelul matematic construit este simplu şi puţin costisitor, iar datele obţinute sînt direct utilizabile în industrie.

BIBLIOGRAFIE

1. K. Müller, P. Hammerschmid, Stahl und Eisen, *8*, **89**, 1968, 404—411.
2. H. F. Bishop ş.a., Transactions AIME, Journal of Metals, *1*, Jan. 1952, 19—29.
3. K. Behrens ş.a., Stahl und Eisen, *26*, **89**, 1969, 1457—1469.
4. Kjell-Olaf Jonsson, Jern. Ann, **153**, 1959, 193—199.
5. V. G. Temnik, *Isledovanie oblajdenie stalnih shtkov na nizkotemperaturnih modelah*, Izvestia visih uceobnih zavedenii, Ciornaia Metallurghia, *1*, 1965, 164—168.
6. V. G. Cerepanov, *Izvestia visih uciobnih zavedenii*, Ciornaia Metallurghia, *8*, 1964, 171—178.
7. R. I. Sarjant, H. R. Slack, Journal of the Iron and Steel Institute, Aug. 1954, 428—444.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA DIFERIȚILOR FACTORI ASUPRA FORȚEI SPECIFICE DE FRECARE LA LAMINAREA LA RECE CU VITEZE RIDICATE

E. CAZIMIROVICI
Institutul politehnic
București

V. K. BELOSEVICI
Institutul de oțel și aliaje
Moscova

În lucrare se prezintă o metodă originală de calcul a forței specifice de frecare și a influenței pe care o are asupra acesteia viteza de laminare, viteza de deformație, temperatura și deformația elastică a benzii în cazul laminării la rece cu viteze ridicate.
Folosindu-se valorile forței specifice de frecare și a coeficientului de frecare, determinate prin calcul pe baza metodei propuse și a datelor experimentale, s-a studiat variația acestor două caracteristici ale condițiilor de frecare din zona de deformare în funcție de unii din parametrii procesului de laminare la rece.
În final, din concluziile privind modul de variație a forței specifice și a coeficientului de frecare, la laminarea la rece cu viteze ridicate, în funcție de viteza de laminare, viteza de deformație, presiunea specifică și ungere, se desprinde stabilitatea mult mai mare a valorilor forței specifice de frecare în comparație cu valorile coeficientului de frecare și oportunitatea folosirii acestora pentru aprecierea condițiilor de frecare din focarul de deformare și a efectivității diferitelor unsori tehnologice în timpul laminării.

Condițiile de frecare din focarul de deformare al procesului de laminare la rece se pot exprima atît prin coeficientul de frecare dintre laminat și cilindri (μ), cît și prin forța specifică de frecare (τ) care apare de-a lungul zonei de contact, parametru, care are în general un caracter teoretic, nefiind folosit decît foarte rar pentru a caracteriza condițiile de frecare dintre materialul metalic și cilindri.

Expresia matematică a forței specifice de frecare se poate obține din ecuația diferențială a laminării [1]

$$\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}x} - \frac{K\mathrm{d}h_x}{h_x} \pm \frac{2\tau_x}{h_x} = 0 \qquad (1)$$

St. cerc. metalurg., Tom. 17, Nr. 1, p. 47 – 61, 1972

admiţîndu-se unele simplificări, care pentru condiţiile laminării benzilor la rece, caracterizate de raportul $l_c/h_{med} = 5...10$ nu conduc la erori însemnate.

Dacă considerăm că : 1) $h_x = h_{med}$ şi respectiv $dh_x = 0$; 2) lungimea zonei de avans egală cu lungimea zonei de întîrziere ; 3) forţa specifică de frecare (τ) este constantă pe toată lungimea zonei de deformare şi 4) limita de curgere a laminatului este constantă pe lungimea arcului de contact, iar la intrarea şi la ieşirea din zona de deformare presiunea specifică de laminare are aceeaşi valoare, simplificări care corespund diagramei de repartizare a presiunii şi forţei specifice de frecare pe lungimea arcului de contact, prezentată în figura 1, relaţia (1) devine :

$$\frac{dp_x}{dx} \pm \frac{2\tau_x}{h_{med}} = 0, \tag{2}$$

sau

$$p_x = \pm \int \frac{2\tau_x}{h_{med}} dx. \tag{2'}$$

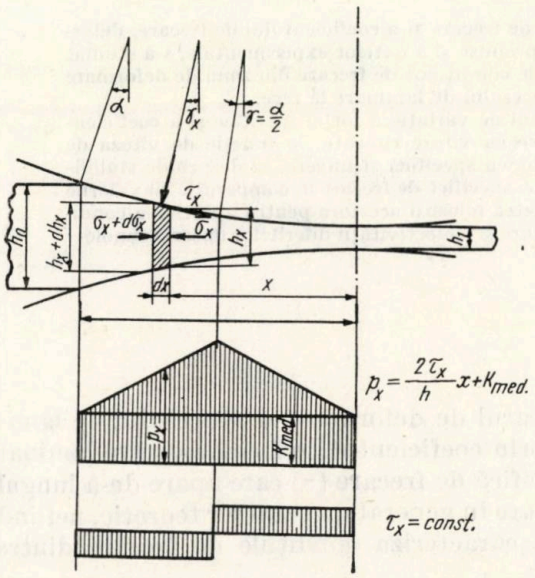


Fig. 1. — Repartizarea presiunii şi forţei specifice de frecare în focarul de deformare, după ipoteza admisă în calculul forţei specifice de frecare.

Integrînd expresia presiunii (2'), de-a lungul arcului de contact se obţine relaţia de calcul a forţei totale de laminare pe unitatea de lăţime a benzii laminate :

$$P' = 2\int_0^{l_c/2} p_x \cdot dx = 2\int_0^{l_c/2} \left(\frac{2\tau_x}{h_{med}} \cdot x + K_{med} \right) dx = \frac{\tau l_c^2}{2h_{med}} + K_{med} l_c \tag{3}$$

în care l_c este lungimea arcului de contact dintre laminat și cilindri deformați elastic, exprimată pentru cazul cilindrilor din oțel prin relația [2]

$$l_c = \sqrt{R\Delta h\left(1 + \frac{P'}{4750\Delta h}\right)},$$

$K_{med} = 1{,}15\ Rc$ — rezistența medie la deformare.

Din relația (3) se poate explicita valoarea forței specifice de frecare sub următoarea formă :

$$\tau = \frac{P' - K_{med} \cdot l_c}{l_c^2} 2h_{med}. \qquad (4)$$

Pentru cazul laminării benzilor la rece, rezistența medie la deformare și respectiv forța specifică de frecare sînt puternic influențate de următorii parametri :

— gradul de reducere aplicat ;
— viteza de laminare ;
— viteza de deformație ;
— temperatura benzii laminate (ca urmare a efectului termic al deformării).

În afară de acești parametri cu acțiune indirectă asupra forței specifice de frecare, o influență importantă o are și deformația elastică a benzii laminate, care atrage după sine mărirea lungimii arcului de contact dintre laminat și cilindri.

În cele ce vor urma se va prezenta propunerea autorilor de exprimare prin relații matematice a datelor experimentale proprii cît și datele experimentale ale altor autori, privind influența parametrilor menționați mai sus asupra rezistenței medii la deformare.

Influența gradului de reducere aplicat în timpul laminării la rece asupra rezistenței medii la deformare este evidențiată prin așa-numita diagramă de ecruisare, care dă variația limitei de curgere a materialului laminatului după deformare în funcție de reducerea aplicată, diagramă care are valori specifice pentru fiecare marcă de oțel în parte.

În figura 2 se dau valorile limitei de curgere în funcție de gradul de reducere aplicat la laminarea la rece a unor benzi din oțel pentru ambutisare adîncă de tip OLC—08 (C = 0,07%, Si = 0,2%, Mn = 0,3%), executată pe un laminor experimental Ø 270 mm.

Aceste valori ale limitei de curgere (cît și valorile similare pentru alte mărci de oțeluri) se pot exprima în relații matematice în funcție de gradul de reducere aplicat în timpul laminării. Astfel pentru oțelul de tip OLC—08 dependența $Rc = f(\varepsilon)$ se dă prin următoarea relație [3] :

$$Rc = Rc_i + 3{,}40 \cdot \varepsilon^{0{,}6} \qquad (5)$$

în care Rc_i este limita de curgere inițială a benzii laminate ;
ε — reducerea aplicată în timpul laminării.

Pentru a se folosi valoarea limitei de curgere la calculul rezistenței medii la deformare, recomandăm utilizarea pentru cazul primei treceri a valorii medii integrale din diagrama de ecruisare

$$Rc_{med} = \frac{1}{\varepsilon} \int_{Rc_i}^{Rc_\varepsilon} Rc \cdot dRc, \tag{6}$$

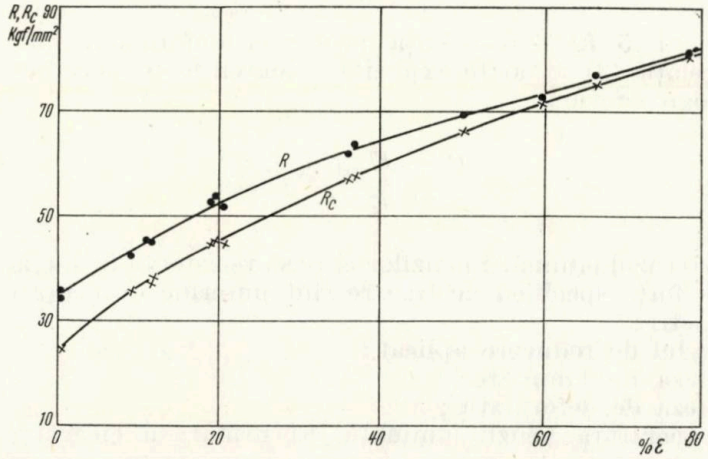


Fig. 2. — Variația rezistenței la rupere și a limitei de curgere în funcție de gradul de reducere aplicat la laminarea la rece a benzilor din oțelul de tip OLC—08, cu o viteză de 5 m/s.

iar pentru trecerile următoare, la care banda laminată prezintă o ecruisare inițială, se poate folosi valoarea medie aritmetică a limitei de curgere înainte și după trecerea respectivă.

Din determinările limitei de curgere, efectuate pe probele prelevate din benzile de oțel de tip OLC—08 laminate într-un interval de viteze 5...50 m/s, cu grade de reducere de 10...50% în prima trecere și reduceri de circa 35% în a II-a și respectiv a III-a trecere și cu două unsori tehnologice cu efectivitate diferită (ulei vegetal hidrogenat πKC—1 și ulei mineral 20), s-a constatat că viteza de laminare crescînd conduce la micșorarea limitei de curgere, cu atît mai mult, cu cît reducerea este mai mare (fig. 3 și 4).

În a II-a și respectiv a III-a trecere s-a constatat de asemenea o micșorare a valorilor limitei de curgere o dată cu creșterea vitezei de laminare, dar în acest caz dependența $Rc = f(v_c)$ în mod practic nu depinde de reducere sau de gradul de ecruisare inițial (fig. 5).

În ceea ce privește influența efectivității unsorii tehnologice folosită în timpul laminării s-a constatat că aceasta nu influențează nici valorile limitei de curgere, nici alura curbelor dependenței $Rc = f(v_c)$.

Din analiza statistică a acestor date experimentale rezultă că reducerea valorilor limitei de curgere ale benzilor laminate la rece, ca urmare a creșterii vitezei de laminare, poate fi exprimată prin următoarea relație [4]:

$$Rc_{v_\varepsilon} = Rc_{v_0} (1 - c \cdot v_c) \tag{7}$$

în care Rc_{v_0} este limita de curgere a benzii după laminarea cu viteză redusă ($v_0 \leqslant 5$ m/s);

Rc_{v_c} — limita de curgere a benzii după laminarea cu viteză ridicată (v_c);

c — coeficient care depinde de reducere și de starea inițială de ecruisare a benzii laminate.

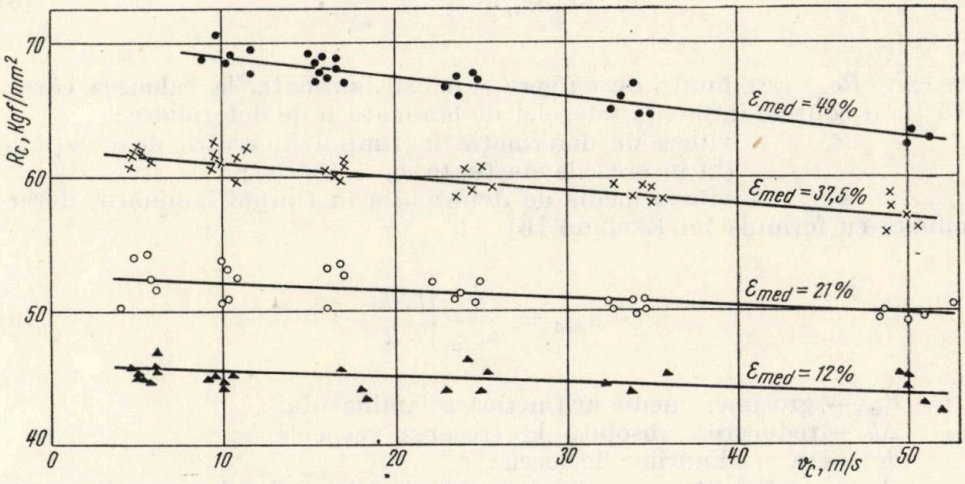


Fig. 3. — Variația limitei de curgere a benzilor din oțelul de tip OLC—08 în funcție de viteza de laminare și reducerea aplicată în prima trecere.

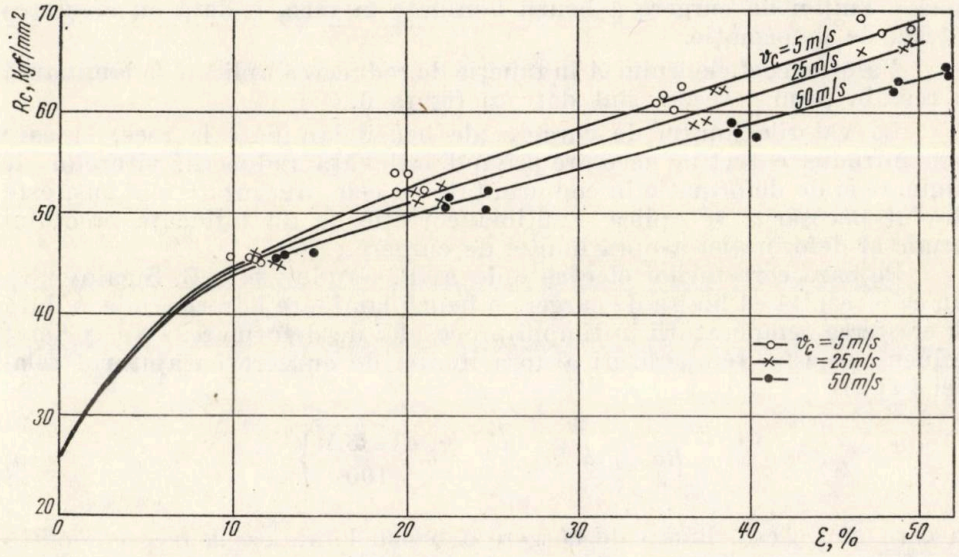


Fig. 4. — Diagrama de ecruisare a oțelului de tip OLC—08 laminat la rece, pentru diferite viteze de laminare.

Pentru prima trecere (banda inițială neecruisată) valoarea coeficientului c în funcție de reducere este dată în diagrama din figura 6, iar pentru a II-a și respectiv a III-a trecere coeficientul c are valoarea de $1{,}4 \cdot 10^{-3}$.

Influența vitezei de deformație asupra limitei de curgere a benzii laminate la rece este exprimată printr-o relație similară cu cea dată de Brinkman [5]

$$Rc_{v,u} = Rc_v + A \cdot \lg \frac{u_{med}}{u_0}, \tag{8}$$

în care $Rc_{v,u}$ este limita de curgere a benzii laminate, la valoarea căreia s-a ținut cont de influența vitezelor de laminare și de deformație;

u_0 — viteza de deformație în timpul încercării de tracțiune (în încercările efectuate $u_0 = 10^{-1}$ s);

u_{med} — viteza medie de deformație în timpul laminării, determinată cu formula lui Ekelund [6]

$$u_{med} = \frac{v_c}{h_{med}} \sqrt{\frac{\Delta h}{R}} \tag{9}$$

h_{med} — grosimea medie aritmetică a laminatului;

Δh — reducerea absolută la trecerea respectivă;

R — raza cilindrilor de lucru;

A — coeficient care a fost determinat pe baza datelor experimentale ale lui W. Roberts [7].

Din analiza diagramelor lui Roberts rezultă că pentru un interv a al vitezelor de deformație cuprins între $10^{-1}...10^{3}$ s are loc o creștere monotonă a limitei de curgere a benzii laminate la rece, o dată cu creșterea vitezei de deformație.

Valorile coeficientului A în funcție de reducerea aplicată la laminarea la rece în prima trecere sînt date în figura 6.

La valorile limitei de curgere ale benzii laminate la rece, la care s-au introdus corecțiile necesare privind influența reducerii, vitezelor de laminare și de deformație în conformitate cu cele prezentate mai sus, este absolut necesar a se aplica o ultimă corecție ce dă influența efectului termic al deformației asupra limitei de curgere.

Pe baza cercetărilor efectuate de A. P. Grudev și I. B. Sigalov [8], din care rezultă că limita de curgere a benzii laminate la rece scade o dată cu creșterea temperaturii în timpul procesului de deformare, s-a exprimat influența acestei temperaturi asupra limitei de curgere cu ajutorul relației [4]

$$Rc_{v,u,t} = Rc_{v,u}\left(1 - b\frac{a\sqrt{2/3\Delta t}}{100}\right) \tag{10}$$

în care $Rc_{v,u,t}$ este limita de curgere a benzii laminate la rece corectată cu influența vitezelor de laminare și de deformație și a temperaturii benzii în timpul laminării la rece;

a — coeficient care ține cont de calitatea oțelului laminat (pentru oțel carbon $a = 0{,}95$) [8];

b — coeficient care depinde de valoarea reducerii aplicate și variază conform diagramei din figura 6;

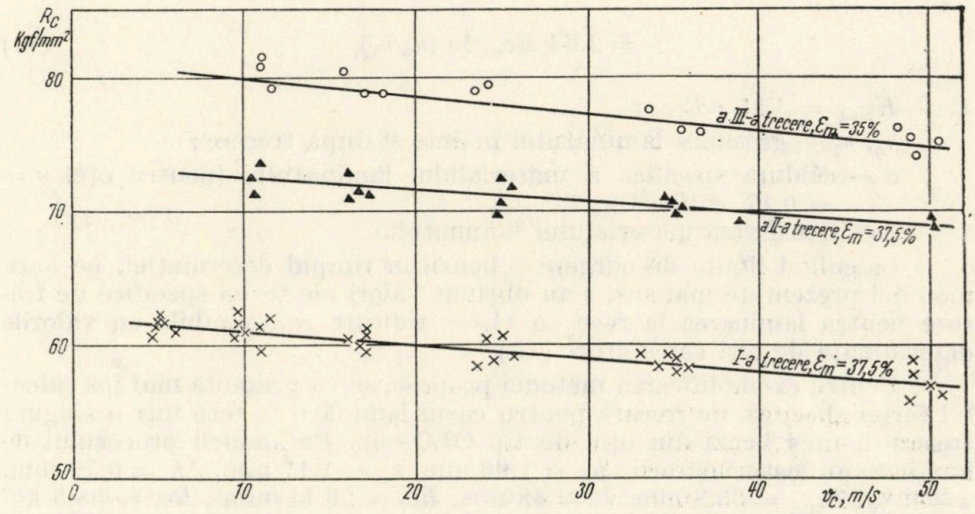


Fig. 5. — Variația limitei de curgere a benzilor din oțelul de tip OLC—08, în funcție de viteza de laminare și gradul de ecruisare inițial.

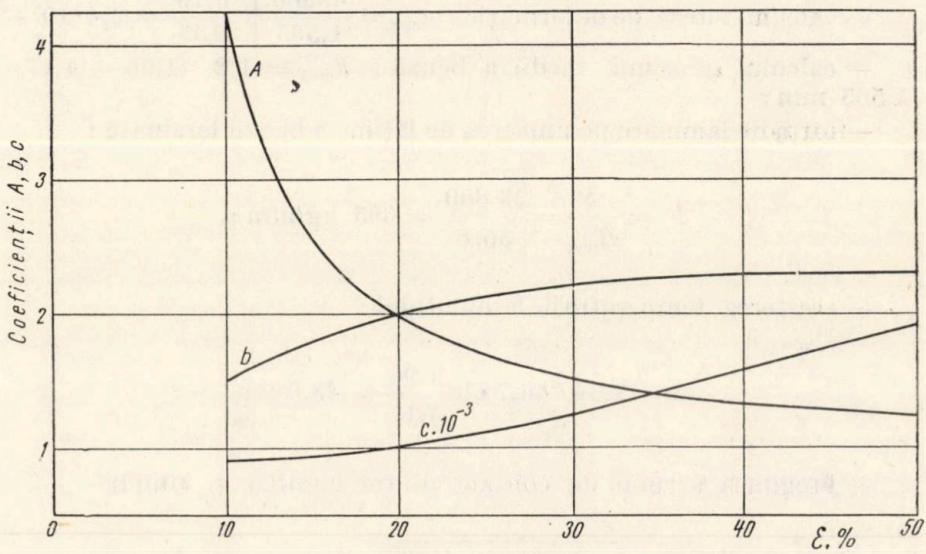


Fig. 6. — Variația coeficienților A, b, c, din relațiile (8), (10) și (7), în funcție de reducerea aplicată la laminare.

Δt — creşterea temperaturii laminatului datorită deformării plastice [9]

$$\frac{\Delta t = 2{,}35\, K_{med} \ln (h_0/h_1)}{\rho c} = 1{,}77\, K_{med} \ln (h_0/h_1) =$$

$$= 2{,}04\, Rc_{v.u} \ln (h_0/h_1), \qquad (11)$$

$K_{med} = 1{,}15 \cdot Rc_{v.u}$;

h_0, h_1 — grosimea laminatului înainte şi după trecere;

c — căldura specifică a materialului laminatului (pentru oţel c = = 0,17 cal/kg°C);

ρ — densitatea materialului laminatului.

Calculînd limita de curgere a benzii în timpul deformaţiei, pe baza metodei prezentate mai sus, s-au obţinut valori ale forţei specifice de frecare pentru laminarea la rece cu viteze ridicate comparabile cu valorile determinate de alţi cercetători [10].

Pentru exemplificarea metodei propuse, se va prezenta mai jos calculul forţei specifice de frecare pentru cazul laminării la rece într-o singură trecere a unei benzi din oţel de tip OLC—08. Parametrii procesului de laminare au fost următorii : $h_0 = 1{,}96$ mm, $h_1 = 1{,}17$ mm, $\Delta h = 0{,}79$ mm, $\varepsilon = 40\%$, $B_{med} = 35{,}8$ mm, $v_c = 49$ m/s, $Rc_i = 26$ kg/mm², $Rc_\varepsilon = 58{,}5$ kg/mm², $P = 23{,}8$ tf (forţa totală de laminare a fost măsurată cu ajutorul captorilor de forţă montaţi sub suruburile de presiune ale laminorului).

Din diagrama din figura 6 rezultă următorii coeficienţi : $A = 3, 1$, $b = 2{,}3$, $c = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$;

— calculul vitezei de deformaţie : $u_{med} = \frac{49000}{1{,}565}\sqrt{\frac{0{,}79}{135}} = 2{,}4 \cdot 10^3\, s^{-1}$;

— calculul grosimii medii a benzii : $h_{med} = 1/2\ (1{,}96 + 1{,}17) = 1{,}565$ mm;

— forţa de laminare pe unitatea de lăţime a benzii laminate :

$$P' = \frac{P}{B_{med}} = \frac{23\,800}{35{,}8} = 665 \text{ kg/mm};$$

— creşterea temperaturii laminatului :

$$\Delta t = 2{,}04 \cdot 46{,}7 \cdot \ln \frac{1{,}96}{1{,}17} = 48{,}6°C;$$

— lungimea arcului de contact dintre laminat şi cilindri :

$$l_c = \sqrt{135 \cdot 0{,}79 \left(1 + \frac{665}{4750 \cdot 0{,}79}\right)} = 11{,}23 \text{ mm};$$

— calculul limitei de curgere a benzii laminate la rece în timpul procesului de deformare :

$$Rc_{v_\varepsilon} = 58{,}5\ (1 - 1{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 49) = 53{,}9\ \text{kgf/mm},$$

$$Rc_v = Rc_{v,\,\text{med}} = \frac{1}{40}\int_{26}^{58{,}5} R_c \cdot \mathrm{d}Rc = 41\ \text{kg/mm}^2,$$

$$Rc_{v,u} = 41 + 1{,}3 \cdot \lg \frac{2{,}4 \cdot 10^3}{10^{-1}} = 46{,}7\ \text{kgf/mm}^2,$$

$$Rc_{v,u,t} = 46{,}7\left(1 - 2{,}3\,\frac{0{,}95\sqrt{2 \cdot 48{,}6/3}}{100}\right) = 40{,}8\ \text{kgf/mm}^2;$$

— calculul rezistenței medii la deformare în timpul procesului de laminare la rece :

$$K_{\text{med}} = 1{,}15 \cdot 40{,}8 = 47\ \text{kgf/mm}^2;$$

— calculul forței specifice de frecare :

$$\tau = \frac{665 - 47 \cdot 11{,}23}{11{,}23^2} \cdot 2 \cdot 1{,}565 = 3{,}4\ \text{kgf/mm}^2.$$

Pe baza valorii calculate a forței specifice de frecare se poate calcula în continuare coeficientul de frecare dintre laminat și cilindri

$$\mu = \frac{\tau}{p_{\text{med}}} = \frac{\tau}{\frac{P'}{l_c}} = \frac{3{,}40}{\frac{665}{11{,}23}} = 0{,}0575.$$

Valoarea obținută pentru coeficientul de frecare fiind comparabilă cu valorile obținute și de alți autori pentru cazuri similare de laminare la rece cu ulei vegetal hidrogenat de tip πKC—1 ca unsoare tehnologică, ne îndreptățește să considerăm metoda propusă pentru calculul forței specifice de frecare, ca rațională.

Pentru reduceri mai mici de 20...25%, s-a constatat că pe lîngă parametri studiați mai sus, o influență importantă asupra valorii forței specifice de frecare o are și deformația elastică a benzii laminate, care în acest interval de reduceri are valori ce nu se pot neglija, avînd ca efect mărirea lungimii arcului de contact dintre laminat și cilindri.

Deformația elastică a benzii laminate la rece, calculată pe baza legii lui Hooke, are valori diferite la intrarea și la ieșirea din zona de deformare.

Astfel, în concordanţă cu notaţia din figura 7, deformaţia elastică a benzii laminate la rece va fi

— la intrarea în zona de deformare : $\Delta h_{e_0} = \frac{Rc_0 \cdot h_0}{E}$, (12)

— la ieşirea din zona de deformare : $\Delta h_{e_1} = \frac{Rc_1 \cdot h_1}{E}$, (13)

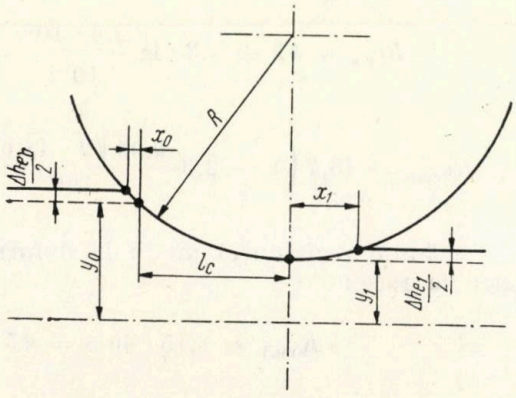


Fig. 7. — Schema influenţei deformaţiei elastice a benzii în timpul laminării la rece asupra mărimii arcului de contact dintre laminat şi cilindri.

în care : Rc_0 şi Rc_1 — limita de curgere a laminatului înainte şi după laminare, iar E este modulul de elasticitate al laminatului.

Considerînd că arcul de contact dintre laminat şi cilindri (deformaţi elastic) reprezintă un arc de parabolă se obţine

$$y_0 + \frac{\Delta h_{e_0}}{2} = \frac{(x_0 + l_c)^2}{2R}, \text{ respectiv } y_1 + \frac{\Delta h_{e_1}}{2} = \frac{x_1^2}{2R}. \quad (14)$$

Admiţînd pentru simplificare că $y_1 = 0$ iar $y_0 = \Delta h/2$, şi introducînd relaţiile (12) şi (13) în expresia (14), rezultă :

$$\Delta h + \frac{Rc_0 h_0}{E} = \frac{(x_0 + l_c)^2}{R}, \text{ respectiv } \frac{Rc_1 h_1}{E} = \frac{x_1^2}{R}. \quad (15)$$

Din aceste ultime relaţii se pot obţine valorile pentru x_0 şi x_1 :

$$x_0 = \sqrt{R\Delta h + \frac{R \cdot Rc_0 \cdot h_0}{E}} - \sqrt{R \cdot \Delta h}, \text{ respectiv } x_1 = \sqrt{\frac{R \cdot Rc_1 \cdot h_1}{E}}. \quad (16)$$

În raport cu aceste valori cu care arcul de contact se măreşte ca urmare a deformaţiei elastice a laminatului, are loc şi o creştere a forţei totale de laminare pe unitatea de lăţime a benzii, exprimată de relaţia :

$$\Delta P' = \frac{K_0 x_0}{2} + \frac{K_1 x_1}{2}, \quad (17)$$

în care K_0 și K_1 sînt rezistențele la deformare ale laminatului în zona de intrare și respectiv de ieșire a focarului de deformare.

Pe considerentul că $x_0 \ll x_1$ și $K_0 < K_1$, se poate admite că primul termen al relației (17) este neglijabil, iar această relație devine

$$\Delta P' = \frac{K_1 x_1}{2} = \frac{K_1}{2}\sqrt{\frac{R \cdot Rc_1 h_1}{E}}. \tag{18}$$

Rezultă deci că forța totală de laminare pe unitatea de lățime a benzii dată de relația (3) își schimbă expresia astfel

$$P' = \frac{\tau l_c^2}{2h_{med}} + K_{med} l_c + \frac{K_1}{2}\sqrt{\frac{R \cdot R_c h_1}{E}}. \tag{19}$$

Din relația (19) se poate obține în final expresia de calcul a forței specifice de frecare, care ține cont și de influența deformației elastice a benzii laminate la rece

$$\tau = \frac{P' - K_{med} l_c - \frac{K_1}{2}\sqrt{\frac{R \cdot R_c h_1}{E}}}{l_c^2} \cdot 2 \cdot h_{med}. \tag{20}$$

Această relație a fost folosită în calculul de determinare a forței specifice de frecare și a coeficientului de frecare, în cazurile în care reducerea aplicată pe trecere avea valori sub 20%.

În diagrama din figura 8 se dau comparativ valorile coeficienților de frecare în funcție de reducere, atît pentru cazul în care nu se ține cont de influența deformației elastice a benzii, cît și pentru cazul în care influența deformației elastice a benzii a fost luată în considerație.

Din această diagramă se constată că valorile obținute pentru coeficientul de frecare $\left(\text{calculat din relația } \mu = \frac{\tau}{p_{med}}\right)$, la care s-a ținut seama de influența deformației elastice a benzii laminate la rece, sînt reale și comparabile cu valorile obținute în alte cercetări similare.

Cu ajutorul valorilor obținute pentru forța specifică de frecare, calculată pe baza metodei expuse mai sus și a datelor experimentale obținute la un laminor de laborator (Ø 270 mm într-un interval de viteze 5...50 m/s, cu reduceri 10...50% și două unsori tehnologice), s-a studiat variația acesteia în funcție de reducere, vitezele de laminare și de deformație, presiunea specifică și tipul de unsoare tehnologică folosită.

Rezultatele acestei cercetări sînt prezentate în figurile 9...12. Din aceste diagrame de variație a forței specifice de frecare în funcție de diferiții parametri ai procesului de laminare la rece, rezultă următoarele concluzii :

— În funcție de viteze de laminare (în intervalul 5...50 m/s) forța specifică de frecare are două aluri de variație și anume pentru reduceri mai mici de 20% scade o dată cu creșterea vitezei, cu atît mai intens cu cît reducerea este mai mică și unsoarea tehnologică mai puțin efectivă, iar pentru reduceri mai mari de 20...25% forța specifică de frecare prezintă o neînsemnată creștere pe măsură ce viteza de laminare se mărește (fig. 9) Pentru viteze mai mari de 20...25 m/s, influența reducerii asupra valorii forței specifice de frecare este practic neglijabilă.

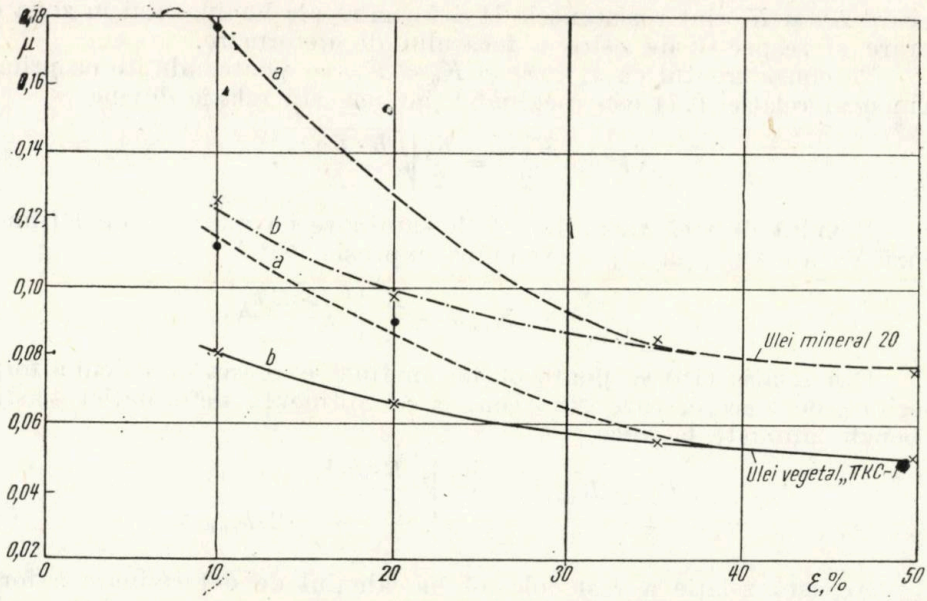


Fig. 8. — Variația coeficientului de frecare, calculat din valoarea forței specifice de frecare $\left(\mu = \frac{\tau}{p_{med}}\right)$, în funcție de gradul de reducere și ungere : *a*) în calcul nu s-a ținut cont de influența deformației elastice a benzii în timpul laminării ; *b*) în calcul s-a ținut cont de influența deformației elastice a benzii în timpul laminării.

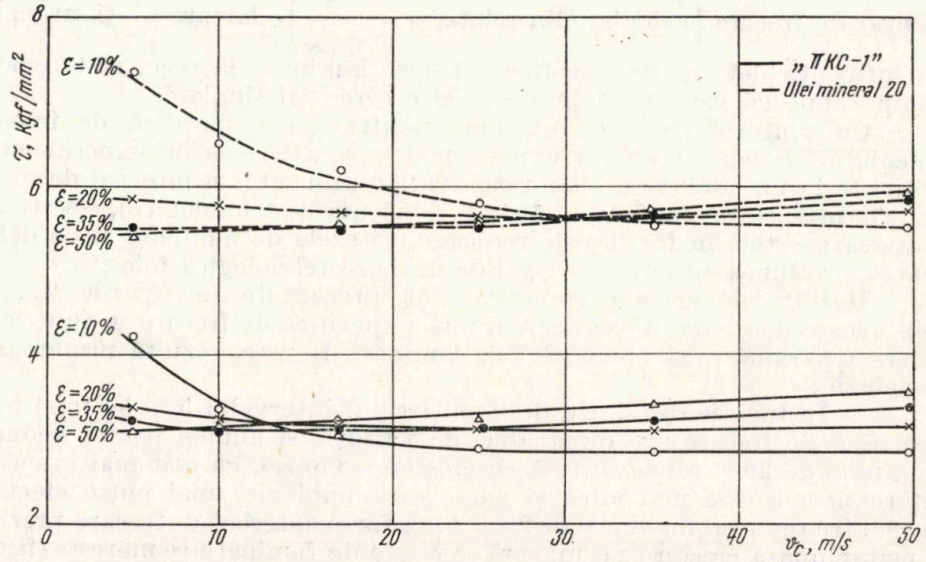


Fig. 9. — Variația forței specifice de frecare în funcție de viteza de laminare, gradul de reducere și ungere.

— O dată cu creșterea gradului de reducere (în intervalul 10÷50%), forța specifică de frecare scade pentru viteze de laminare mai mici de 17 m/s, cu atît mai intens cu cît viteza este mai mică și unsoarea tehnologică mai puțin efectivă. Pentru viteze mai mari de 30 m/s, mărind gradul de reducere, forța specifică de frecare prezintă o slabă tendință de creștere (fig. 10).

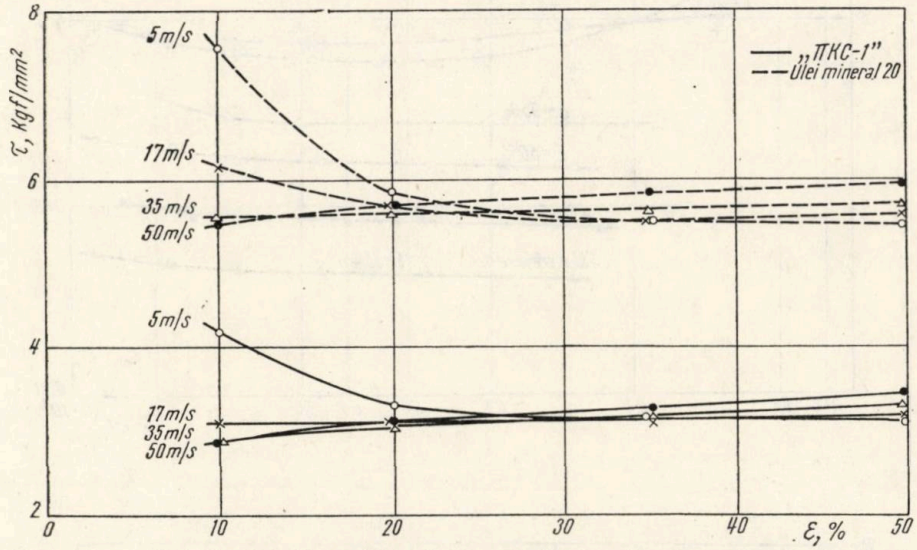


Fig. 10. — Variația forței specifice de frecare în funcție de reducere, viteza de laminare și ungere.

Pentru grade de reducere mai mari de 20%, forța specifică de frecare rămîne, în mod practic constantă într-un domeniu în care influența vitezei de laminare și a gradului de reducere este neglijabilă.

— Pentru un interval al vitezei de deformație cuprins între $3 \cdot 10^{-2}$... ...$1{,}8 \cdot 10^{3}$ s^{-1}, forța specifică de frecare variind foarte puțin și nedepinzînd de gradul de reducere, poate fi admisă în calcule ca o valoare constantă pentru o anumită unsoare tehnologică (fig. 11), în timp ce coeficientul de frecare variază într-un interval de valori mult mai larg depinzînd de reducere.

— În funcție de presiunea medie de laminare, forța specifică de frecare variază foarte puțin (maxim 5...8%), pe cînd coeficientul de frecare, în mod firesc, scade cu creșterea presiunii specifice, respectiv cu creșterea gradului de reducere (fig. 12).

— Influența efectivității unsorii tehnologice se manifestă în special asupra valorilor absolute ale forței specifice sau ale coeficientului de frecare, și doar în mică măsură asupra alurii curbelor de variație.

CONCLUZII

1. În calculele parametrilor energetici și de forță ai laminării la rece cu viteze ridicate, este absolut necesar a se ține cont de influența pe care o au viteza de laminare, viteza de deformație și temperatura benzii, asupra limitei de curgere a materialului laminatului.

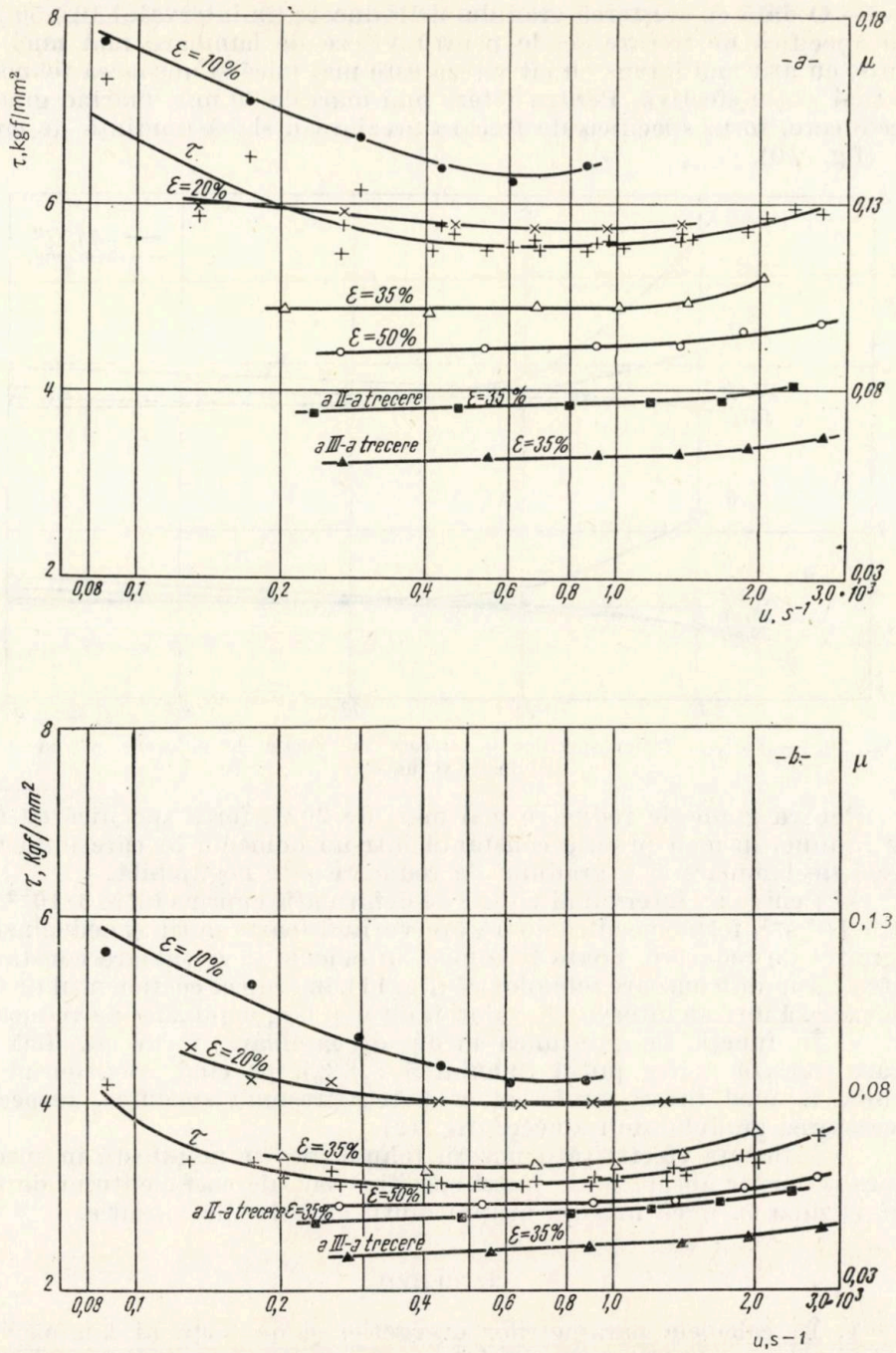


Fig. 11. — Variația forței specifice de frecare în funcție de viteza de deformație și a coeficientului de frecare în funcție de viteza de deformație, reducere și gradul de ecruisare inițială, pentru două tipuri de unsori tehnologice : a) ulei mineral 20 ; b) ulei vegetal πKC—1.

2. Pentru o mai mare precizie a calculelor de determinare a forței de laminare, a coeficientului și forței specifice de frecare, este recomandabil ca pentru grade de reducere mai mici de 20% să se țină cont și de influența deformației elastice a benzii laminate la rece.

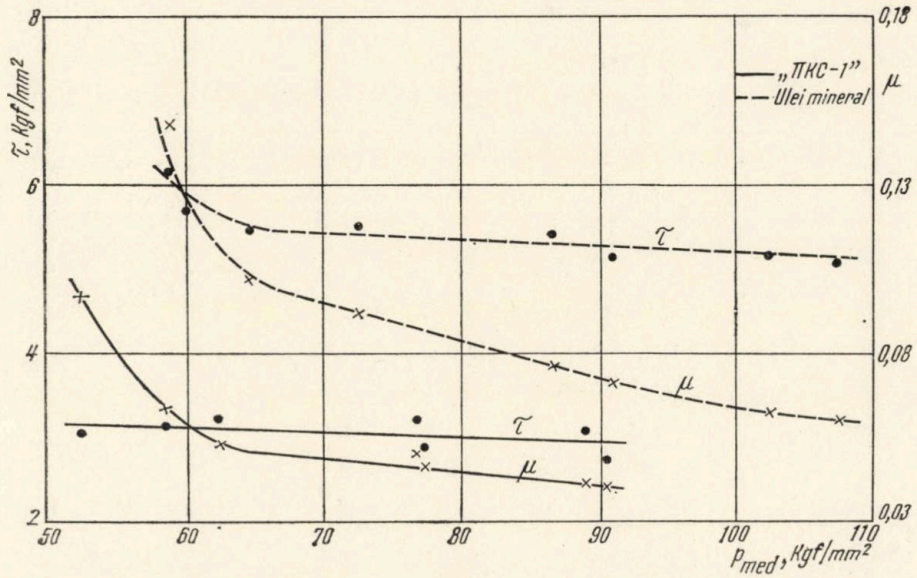


Fig. 12. — Variația forței specifice și a coeficientului de frecare în funcție de presiunea specifică a laminării la rece a benzilor din oțelul de tip OLC—08 cu două unsori tehnologice și viteză de laminare de 17 m/s.

3. Valorile forței specifice de frecare sînt mult mai stabile și depind în măsură mult mai mică de alți parametri ai procesului de laminare la rece decît valorile coeficientului de frecare. Pe acest considerent, în special pentru aprecierea efectivității diferitelor unsori tehnologice în timpul procesului de laminare la rece, este recomandabil a se folosi forța specifică de frecare și nu coeficientul de frecare.

BIBLIOGRAFIE

1. T. Karman, *Soobșcenie po teorii proțessa prokatki*, Ref. Ia. S. Gallaia v knige „Materiali po teorii prokatki" ciast II, Metallurghizdat, 1934.
2. N. M. Fedocov, I. G. Astahov, ș.a., *Proțessî prokatki*, sbornik tpudov MISIS, 1962, **X**, 107—112.
3. A. V. Tretiakov, *Teoria, rasciot i issledovania stanov holodnoi prokatki*, Metallurghia, 1966.
4. E. Cazimirovici, *Issledovanie parametrov i harakteristik proțessa holodnoi prokatki lista pri vîsokih skorostiah*, Dissertația, Moskva, 1970.
5. L. D. Sokolov, *Soprotivlenia metallov plasticeskoi deformații*, Metallurghizdat, 1963.
6. A. I. Merenkov, *Izvestia vuzov*, Mașinostroenie, 1961, 10, 160—167.
7. W. L. Roberts, Blans Furnace and Steel Plant, **55**, 6.
8. A. P. Ciekmareov, ș.a., *Obrabotka metallov davleniem*, sbornik trudov DMI, 54, 1969, 432.
9. M. Adrian, ș.a., *Laminarea oțelului*, Edit. tehnică, 1960.
10. V. N. Novikov, V. K. Belosevici, *Valki listovth stanov holodnoi prokatki*, Metallurghia, 1970.

ECHILIBRUL INTERFAZIC METAL-ZGURĂ ÎN PROCESUL DE INTENSIFICARE A RAFINĂRII OXIDANTE A CUPRULUI

FL. OPREA, P. MOLDOVAN

Lucrarea abordează problema echilibrului în topituri complexe $Cu-Pb-O-SiO_2$ şi $Cu-Fe-O-SiO_2$ la 1200°C, în procesul rafinării termice a cuprului de convertizor.
Cercetările experimentale întreprinse de autori corelate cu datele termodinamice corespunzătoare au condus la exprimarea cantitativă a conţinutului rezidual de impurităţi în cupru :

$$\log x_{Fe} = 6{,}347 + 1{,}259 \log T - \frac{37\,321}{T} - \log \% [O]_{Cu}$$

şi

$$\log x_{Pb} = 40{,}45 - 15{,}5 \log T - \frac{75\,404}{T} - \log \% [O]_{Cu}$$

Calculele efectuate pe baza acestor relaţii indică o intensificare reală a procesului de îndepărtare a Fe şi Pb din cuprul de convertizor, în prezenţa silicei obţinîndu-se astfel în condiţii industriale un cupru rafinat de calitate superioară.

1. INTRODUCERE

Echilibrul între cupru lichid considerat ca o soluţie policomponentă diluată în impurităţi ca : Pb, Zn, Fe, Sb, As, Au, Ag, Se, Te etc. şi zgura lichidă care conţine oxizii impurităţilor ,compuşi proveniţi din minereu şi fondanţi şi chiar oxid de cupru se poate cerceta pe baza ecuaţiei generale de echilibru

$$^1/_{z_{Me'}}\ Me' \text{ (faza metalică)} + {}^1/_{z_N}\ N(X) \text{ (faza de zgură)} = {}^1/_{z_N}\ N \text{ (faza metalică)} + {}^1/_{z_{Me'}}\ Me'(X) \text{ (faza de zgură)} \quad (1)$$

în care

Me' şi N — metale ; $z_{Me'}$ şi z_N — valenţele metalelor ; X — elemente nemetalice ; z_X — valenţa lui X ; $Me'(X)$ şi $N(X)$ — combinaţiile chimice posibile dintre Me' sau N şi X.

Criteriile termodinamice şi cinetice precum şi mecanismul oxidării impurităţilor în timpul rafinării termice a cuprului conform reacţiilor de tipul (1) au constituit obiectul unor lucrări anterioare [1]—[8].

Prezenta lucrare își propune investigarea sistemelor de topituri complexe care să permită elaborarea unor metode și tehnologii adecvate intensificării procesului de rafinare a cuprului în vederea obținerii cuprului rafinat de calitate superioară.

În cadrul cercetărilor efectuate au fost studiate sistemele Cu — Pb—O—SiO_2 și Cu—Fe—O—SiO_2.

Experimentările au fost efectuate într-o instalație a cărei schemă a fost dată în lucrările anterioare ale autorilor [1]—[3].

Metodica de lucru a fost asemănătoare, acordîndu-se o atenție deosebită purității materialelor utilizate precum și condițiilor de stabilire a echilibrului în sistemele cercetate.

2. REZULTATELE EXPERIMENTĂRII ȘI INTERPRETAREA LOR

Conducerea practică a procesului de rafinare oxidantă presupune alegerea și corelarea mărimilor și factorilor fundamentali, caracteristici, care să ofere cele mai utile și reprezentative informații privind mersul eliminării impurităților din baia de cupru.

Pentru a putea aprecia desfășurarea în timp a procesului de oxidare, într-o serie de experiențe efectuate s-au determinat coeficienții efectivi de repartiție a impurităților între zgură și baia metalică; acești coeficienți pot fi considerați ca parametrii caracteristici ai rafinării termice :

$$L_{Me'} = \frac{x_{Me'\ (\text{în zgură})}}{x_{Me'\ (\text{în metal})}} = C_{Me'} \cdot \frac{\gamma_{Me'\ (\text{în metal})}}{\gamma_{Me'\ (\text{în zgură})}}$$

în care

x este fracția molară;

γ — coeficientul de activitate;

$C_{Me'}$ — raportul activităților impurității în zgură și baie metalică.

Rezultatele experimentale obținute arată că la 1200°C în sistemul Cu—Fe—O—SiO_2 (tabela 1; fig. 1) se constată, o creștere a coeficientului

Tabela 1

Datele de echilibru pentru sistemul Cu — Fe — O — SiO_2 la 1200°C

Exp. nr.	Conținutul inițial al impurității % greut. Fe	Compoziția chimică, % greutate							Coeficient de repartiție L_{Fe}
		Faza de metal			Faza de zgură				
		Cu	Fe	O_2	Cu	Fe	O_2	SiO_2	
1	0,123	98,09	0,002	1,88	88,00	0,120	11,75	0,071	60,05
2	0,215	98,07	0,003	1,91	88,20	0,171	11,50	0,120	57,10
3	0,300	98,12	0,0044	1,79	88,23	0,232	11,40	0,137	52,93
4	0,414	98,14	0,0065	1,85	88,20	0,291	11,33	0,175	44,78
5	0,520	98,23	0,008	1,76	87,72	0,334	11,75	0,192	41,80
6	0,650	98,43	0,012	1,55	87,87	0,460	11,40	0,263	38,40
7	0,734	98,22	0,015	1,76	88,22	0,495	10,90	0,379	33,00
8	0,824	98,12	0,0254	1,85	88,16	0,651	10,81	0,370	25,65
9	0,863	98,37	0,0262	1,60	88,67	0,623	10,33	0,351	23,80
10	0,925	98,30	0,0415	1,65	88,40	0,788	10,30	0,494	19,00

de repartiție al fierului (L_{Fe}) de circa două ori față de sistemul ternar Cu—Fe—O [1].

Adausul de silice la sistemul Cu—Fe—O favorizează formarea compușilor binari și ternari $x\,FeO \cdot y\,SiO_2$, $x\,FeO \cdot y\,SiO_2 \cdot z\,Cu_2O$ precum și a altor compuși complecși, care fiind insolubili în baia metalică și avînd o greutate specifică mai mică decît cuprul lichid, se ridică la suprafața topiturii trecînd în zgura de rafinare.

În aceste condiții eliminarea fierului din cupru se realizează conform reacțiilor [3]—[5]:

$$Fe_{(\text{în baia metalică})} + Cu_2O_{(\text{în zgură})} = 2Cu_{(\text{în baia metalică})} + FeO_{(\text{în zgură})} \quad (2)$$

$$K_{(2)} = \frac{a_{Cu}^2 \cdot a_{FeO}}{a_{Fe} \cdot a_{Cu_2O}} \quad (3)$$

$$\Delta G^0_{(2)} = -23\,630 + 5{,}76\,T \log T - 14{,}32\,T \quad (4)$$

$$2FeO_{(\text{în zgură})} + SiO_{2\,(\text{în fondant})} = Fe_2SiO_{4\,(\text{în zgură})} \quad (5)$$

$$\Delta G^0_{(5)} = -135\,300 + 34{,}4\,T. \quad (6)$$

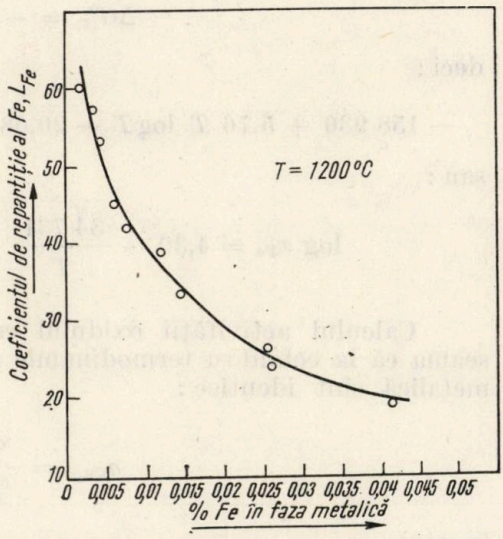


Fig. 1. — Coeficientul de repartiție al Fe în sistemul Cu—Fe—O—SiO_2.

În felul acesta reacția totală de oxidare și zgurificare a fierului din baia metalică precum și entalpia liberă de reacție se pot obține prin însumarea algebrică a relațiilor (2) cu (5) și respectiv (4) cu (6)

$$Fe_{(\text{în baia metalică})} + Cu_2O_{(\text{în zgură})} + SiO_{2(\text{fondant})} = 2\,Cu_{(\text{în baia metalică})} + Fe_2SiO_{4(\text{în zgură})} \quad (7)$$

$$K_{(7)} = \frac{a_{Cu}^2 \cdot a_{Fe_2SiO_4}}{a_{Fe} \cdot a_{Cu_2O}} \quad (8)$$

Dacă $a_{Cu} \approx 1$ (soluție diluată de Fe în Cu) iar zgura se consideră saturată în Fe_2SiO_4, relația (8) devine

$$K_{(7)} = \frac{1}{x_{Fe} \cdot a_{Cu_2O}} \quad (9)$$

$$\Delta G^0_{(7)} = \Delta G^0_{(2)} + \Delta G^0_{(5)} = -158\,930 + 5{,}76\,T \log T + 20{,}08\,T \quad (10)$$

La 1200°C: $\Delta G^0_{(2)} = -17\,843$ cal; $\Delta G^0_{(7)} = -102\,472$ cal

Prin urmare $|\Delta G^0_{(7)}| \gg |\Delta G^0_{(2)}|$ de unde rezultă faptul că eliminarea fierului din cupru se intensifică în prezența siliciu.

Pentru a se calcula conținutul rezidual al fierului în baia metalică, după rafinare este necesar să se țină seama de relația (9) și de următoarele considerații :

$$\Delta G^0_{(7)} = - RT \ln K_{(7)}$$

deci :

$$- 158\,930 + 5{,}76\ T \log T + 20{,}08\ T = 4{,}576\ T\ (\log x_{Fe} + \log a_{Cu_2O})$$

sau :

$$\log x_{Fe} = 4{,}39 - \frac{34\,731}{T} + 1{,}259 \log T - \log a_{Cu_2O} \qquad (11)$$

Calculul activității oxidului cupros din zgură se face ținîndu-se seama că la echilibru termodinamic activitățile Cu_2O în zgură și în baia metalică sînt identice :

$$a_{Cu_2O} = \frac{\%\ [O]_{Cu}}{\%\ [O]_{max}}, \qquad (12)$$

în care

$\%\ [O]_{max}$ — reprezintă concentrația oxigenului la saturație în cupru,

$$\log \%\ [O]_{max} = 1{,}957 - \frac{2\,590}{T}. \qquad (13)$$

$$\text{Deci } \log a_{Cu_2O} = \log \%\ [O]_{Cu} - 1{,}957 + \frac{2\,590}{T}. \qquad (14)$$

În aceste condiții relația :

$$\log x_{Fe} = 6{,}347 + 1{,}259 \log T - \frac{37\,321}{T} \log \%\ [O]_{Cu} \qquad (15)$$

poate fi utilizată pentru determinarea conținutului rezidual de Fe la sfîrșitul rafinării oxidante a cuprului, la diferite temperaturi. Calculele termodinamice pe baza ecuației stabilite (15) conduce la concluzia că eliminarea fierului în prezența siliciu se realizează ușor, fapt confirmat și de practica industrială.

Cercetările experimentale efectuate asupra sistemului Cu—Pb—O—SiO_2 (tabela 2 ; fig. 2) au arătat comportarea analogă a plumbului în timpul rafinării termice a cuprului la 1200°C.

Tabela 2

Datele de echilibru pentru sistemul Cu—Pb—O—SiO_2 la 1200°C

Exp. nr.	Conținutul inițial al impurității, % greut. Pb	Compoziția chimică, % greutate							Coeficient de repartiție, L_{Pb}
		Faza de metal			Faza de zgură				
		Cu	Pb	O_2	Cu	SiO_2	Pb	O_2	
1	0,212	98,158	0,045	1,76	88,8	0,190	0,603	10,40	13,40
2	0,310	98,141	0,078	1,77	88,28	0,375	1,123	10,22	14,40
3	0,345	98,084	0,113	1,80	87,28	0,515	1,691	10,51	14,97
4	0,464	98,019	0,175	1,80	85,58	0,991	3,255	10,17	18,60
5	0,537	97,97	0,206	1,80	83,55	1,354	3,930	11,15	19,1
6	0,714	97,879	0,251	1,85	81,44	1,81	5,547	11,20	22,1
7	0,840	98,046	0,294	1,65	79,54	2,25	7,203	11,00	24,5
8	0,966	97,844	0,305	1,82	78,89	2,41	8,142	10,55	26,7
9	0,975	97,863	0,357	1,75	75,69	3,44	10,496	10,37	29,4
10	1,02	97,853	0,358	1,78	75,54	3,57	10,883	10,00	30,4

Creșterea coeficientului de repartiție al plumbului (L_{Pb}) de circa 2—3 ori față de coeficientul său de repartiție în sistemul ternar Cu—Pb—O [3] și deci eliminarea avansată a Pb în condițiile sistemului cuaternar Cu—Pb—O—SiO_2, se poate explica prin formarea silicaților de plumb ușor fuzibili de tipul $x\ PbO \cdot y\ SiO_2$, cel mai caracteristic dintre aceștia fiind $2\ PbO \cdot SiO_2$. Silicații formați fiind insolubili în baia metalică se ridică la suprafață, trecînd în zgură.

Trebuie să subliniem în mod deosebit importanța adausului de fondant cu caracter acid cu conținut de SiO_2 în condiții industriale care să facă posibilă legarea PbO sub formă de silicați. În absența SiO_2, oxidul de Pb (PbO) avînd o greutate specifică de 9,2 tf/m³, mai mare decît a cuprului lichid (8 tf/m³), se depune pe vatra cuptorului de rafinare iar la perșaj impurifică cuprul cu plumb, după mecanismul:

$$PbO_{(\text{în baia metalică})} + R^* = Pb_{(\text{în baia metalică})} + {}^1/_2\, O_{2(\text{în gaze})} \quad (16)$$

$$Pb_{(\text{în baia metalică})} \rightarrow [Pb]_{(\text{în cupru})} \quad (17)$$

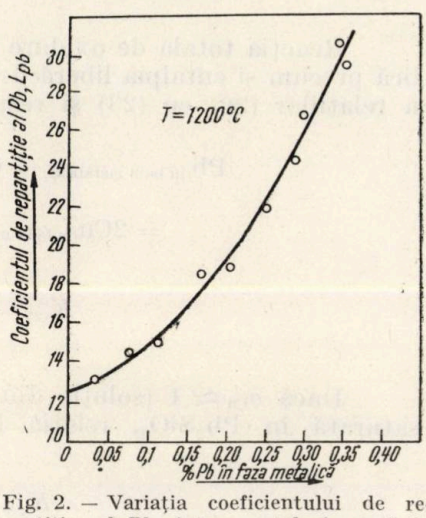


Fig. 2. — Variația coeficientului de repartiție al Pb între metal și zgură în sistemul Cu—Pb—O—SiO_2.

Pe de altă parte în cazul lipsei fondanților acizi, oxidul de plumb format în timpul oxidării se poate combina cu oxidul de cupru conform reacției:

$$PbO_{(\text{în baia metalică})} + Cu_2O_{(\text{în baia metalică})} = Cu_2O \cdot PbO_{(\text{în baia metalică})} \quad (18)$$

* Reducător (C, CO, $C_n\ H_m$, H_2).

Compusul $Cu_2O \cdot PbO$ fiind insolubil în baia de cupru, trece în zgură :

$$Cu_2O \cdot PbO_{(\text{în baia metalică})} \rightarrow Cu_2O \cdot PbO_{(\text{în zgură})} \tag{19}$$

conducînd astfel la pierderi de cupru în zgura de rafinare.

Conţinuturi relativ mici de Pb în Cu îngreuiază şi uneori face imposibilă laminarea la cald a cuprului datorită separării sale la marginea grăunţilor de cupru, unde poate forma o fază uşor fuzibilă.

Calculul conţinutului rezidual de Pb în Cu, la sfîrşitul operaţiei de rafinare oxidantă, în condiţiile sistemului cercetat $Cu-Pb-O-SiO_2$ se poate realiza pe baza relaţiilor :

$$Pb_{(\text{în baia metalică})} + Cu_2O_{(\text{în zgură})} = 2\,Cu_{(\text{în baia metalică})} + PbO_{(\text{în zgură})} \tag{20}$$

$$K_{(20)} = \frac{a_{Cu}^2 \cdot a_{PbO}}{a_{Pb} \cdot a_{Cu_2O}} \tag{21}$$

$$\Delta G^0_{(20)} = -\,14\,430 + 4{,}61\,T \log T + 1{,}21\,T \tag{22}$$

$$2PbO_{(\text{în zgură})} + SiO_{2(\text{fondant})} = Pb_2SiO_{4(\text{în zgură})} \tag{23}$$

$$\Delta G^0_{(23)} = -\,318\,768 - 75{,}5\,T \log T + 174{,}9\,T. \tag{24}$$

Reacţia totală de oxidare şi zgurificare a plumbului din baia metalică precum şi entalpia liberă de reacţie se obţin prin însumarea algebrică a relaţiilor (20) cu (23) şi respectiv (22) cu (24) :

$$Pb_{(\text{în baia metalică})} + Cu_2O_{(\text{în zgură})} + SiO_{2(\text{fondant})} =$$

$$= 2Cu_{(\text{în baia metalică})} + Pb_2SiO_{4(\text{în zgură})} \tag{25}$$

$$K_{(25)} = \frac{a_{Cu}^2 \cdot a_{Pb_2SiO_4}}{a_{Pb} \cdot a_{Cu_2O}}. \tag{26}$$

Dacă $a_{Cu} \approx 1$ (soluţie diluată de Pb în Cu) iar zgura se consideră saturată în Pb_2SiO_4, relaţia (26) devine :

$$K_{(25)} = \frac{1}{x_{Pb} \cdot a_{Cu_2O}} \tag{27}$$

$$\Delta G^0_{(25)} = \Delta G^0_{(20)} + \Delta G^0_{(23)} = -\,333\,198 - 70{,}89\,T \log T + 176{,}11\,T. \tag{28}$$

La 1200°C : $\Delta G^0_{(20)} = 8\,866$ cal ; $\Delta G^0_{(23)} = -\,413\,481$ cal.

Prin urmare dacă se adaugă cuarţ pentru zgurificarea impurităţilor şi cînd $|\Delta G^0_{(23)}| \gg |\Delta G^0_{(20)}|$ rezultă posibilitatea îndepărtării Pb din cupru la rafinarea oxidantă a cuprului.

Pentru calculul conținutului rezidual al Pb în baia metalică după rafinare, se ține seama de relația (27) și de următoarele considerații:

$$\Delta G^0_{(25)} = -RT \ln K_{(25)} \tag{29}$$

deci

$$-333\,198 - 70{,}89\,T \log T + 176{,}11\,T = 4{,}576\,T\,(\log x_{Pb} + \log a_{Cu_2O}) \tag{30}$$

sau

$$\log x_{Pb} = -\frac{72\,814}{T} - 15{,}5 \log T + 38{,}49 - \log a_{Cu_2O}. \tag{31}$$

Ținînd seama de relațiile (12), (13), (14) și (31) se obține în final ecuația (32):

$$\log x_{Pb} = 40{,}45 - 15{,}5 \log T - \frac{75\,404}{T} - \log \%\,[O]_{Cu}. \tag{32}$$

Calculele efectuate privind conținutul rezidual al Pb la sfîrșitul rafinării oxidante conform relației (32) conduc la concluzia că eliminarea Pb se realizează bine în prezența silicei.

BIBLIOGRAFIE

1. Fl. Oprea, P. Moldovan, Revue Roum. Sci. Techn., Métallurgie, 1969, **14**, *2*, 107–124.
2. Fl. Oprea, P. Moldovan, Rev. Met., Madrid, España, 1969, *6*, 688–696.
3. Fl. Oprea, D. Taloi, P. Moldovan, Revue Roum. Sci. Techn. Métallurgie, 1971, **16**, *1*, 27–35.
4. Ralph Hultgren ș.a., *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*. John Wiley Sons, Inc. New York, 1963.
5. I. D. Veriatin ș.a., *Termodinamiceskie svoistva neorganiceskih veșcestv*. Atomizdat, 1965.
6. Fl. Oprea, P. Moldovan, Metalurgia, 1970, **22**, *12*, 783–786.
7. Fl. Oprea, P. Moldovan, Buletinul I.P.B., 1970, **32**, *5*, 119–131.
8. M. M. A. El-Naggar, N. A. D. Parlee, Metallurgical Transactions, 1971, **2**, *3*, 909–911.

CORELAȚIA DINTRE PARAMETRII TERMODINAMICI WAGNER ȘI COEFICIENȚII DE INTERDIFUZIE PENTRU SOLUȚII METALICE LICHIDE DE TIPUL Pb—i—j

PETRU MOLDOVAN

În lucrare se determină coeficienții de interdifuzie și rapoartele $\frac{D_{ij}}{D_{ii}}$, $\frac{D_{ji}}{D_{jj}}$ la 500°C din datele termodinamice pentru sistemele ternare: Pb—Bi—Cd, Pb—Cd—Sb, Pb—Cd—Sn pe baza relațiilor: $\frac{D_{ij}}{D_{ii}} = \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{ii} + \frac{1}{x_i}}$ și $\frac{D_{ji}}{D_{jj}} = \frac{\varepsilon_{ji}}{\varepsilon_{jj} + \frac{1}{x_j}}$.

Se efectuează o corelare a parametrilor termodinamici de interacțiune Wagner ε_{Caj} și a coeficienților de interdifuzie D_{Caj} cu poziția elementelor în tabelul periodic a lui Mendeleev și cu electronegativitatea după Pauling.
Metoda propusă are o deosebită importanță în lipsa investigațiilor experimentale de difuzie ternară care prezintă un grad de dificultate ridicat.

Stabilirea pe baze științifice a procedeelor metalurgice de extragere, rafinare și elaborare a metalelor și aliajelor reclamă cunoașterea termodinamicii, cineticii și a mecanismului fiecărei reacții din cadrul fluxului tehnologic. Pentru procesele pirometalurgice în care sînt prezente fazele lichide (metale, aliaje, zguri, matte, speissuri etc.), fundamentarea termodinamicii soluțiilor lichide la temperaturi mari devine o coordonată imperios necesară atît din punct de vedere practic cît și pentru dezvoltarea teoriei stării lichide.

1. MODELUL INTERACȚIUNII ÎN SOLUȚII METALICE DILUATE

Dacă atomii și moleculele unei soluții metalice au dimensiuni apropiate și se află din punct de vedere energetic pe același nivel electronic, la amestecare nu se produce o deranjare însemnată a forțelor intermoleculare dintre solvent și elementul dizolvat; în aceste condiții, aliajul se supune legii lui Raoult. În caz contrar, fapt constatat pentru majoritatea

soluțiilor metalice lichide, abaterea de la legea soluțiilor ideale este pozitivă sau negativă și este descrisă foarte elocvent prin coeficientul de activitate γ care este raportul dintre activitate și fracția molară $\left(\gamma = \frac{a}{x}\right)$.

Pentru cazul soluțiilor metalice binare de tipul $M_1 - M_2$ investigațiile privind determinarea activităților a_{M_1}, a_{M_2} și a coeficienților de activitate γ_{M_1} și γ_{M_2}, prin diferite metode (presiuni de vapori, tensiuni electromotoare, coeficienți de repartiție, spectrometria de masă, diagrama de echilibru etc.) sînt dezvoltate în literatura de specialitate cu unele excepții care privesc soluțiile diluate. Cercetările privind proprietățile termodinamice ale soluțiilor metalice mai complexe (ternare, cvaternare etc.), cu toate dificultățile experimentale, fac obiectul preocupărilor multor metalurgi dar sînt încă puțin dezvoltate. În acest context se încadrează și studiile actuale privind interacțiunile termodinamice în soluții metalice lichide diluate cu aplicații în practică, îndeosebi în cadrul operațiilor de rafinare.

Pe lîngă scopul esențial de obținere a informațiilor, lucrările experimentale din ultimii ani vizează și elaborarea unui model tipic pentru anumite categorii de soluții metalice. Pentru soluții metalice policomponente diluate Wagner [1] a propus utilizarea seriilor Taylor pentru reprezentarea coeficientului de activitate al unei substanțe i dizolvată în solventul k, în cazul substanțelor adăugate j :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \left[x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{x_i = x_j = 0} + x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_i = x_j = 0} + \dots \right] +$$

$$+ \left[\frac{1}{2} x_i^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_i^2} \right)_{x_i = x_j = 0} + x_i x_j \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_i \, \partial x_j} \right)_{x_i = x_j = 0} + \right. \tag{1}$$

$$\left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j^2} \right)_{x_i = x_j = 0} + \dots \right] + \dots$$

Derivatele parțiale ale lui γ_i exprimă diferite ordine ale contribuției pentru efectul substanțelor adăugate j asupra coeficientului de activitate al substanței dizolvate primar i.

Convențional, Wagner a introdus pentru coeficienții de ordinul I din seria Taylor, iar mai tîrziu Scimar [2] pentru coeficienții de ordinul II, denumirea de parametrii de interacțiune :

— autointeracțiunea de ordinul I :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{x_i = 0} = \varepsilon_i^i, \tag{2}$$

— interacțiunea ternară de ordinul I :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_i = x_j = 0} = \varepsilon_i^j, \tag{3}$$

— autointeracţiunea de ordinul II :

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_i^2}\right)_{x_i=0} = \varepsilon_i^{ii}, \tag{4}$$

— interacţiunea ternară directă de ordinul II :

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j^2}\right)_{x_i=x_j=0} = \varepsilon_i^{jj}, \tag{5}$$

— interacţiunea ternară opusă de ordinul II :

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_i \, \partial x_j}\right)_{x_i=x_j=0} = \varepsilon_i^{ji}. \tag{6}$$

Astfel, modelul interacţiunii pentru soluţii ternare are forma

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + x_i \, \varepsilon_i^i + x_j \, \varepsilon_i^j + \frac{1}{2} [x_i^2 \, \varepsilon_i^{ii} + x_j^2 \, \varepsilon_i^{jj} + 2 x_i \, x_j \, \varepsilon_i^{ji}]. \tag{7}$$

În anumite condiţii specifice fiecărui caz practic din pirometalurgie, o parte din termeni devin nuli, modelul simplificîndu-se. De pildă într-un sistem binar care se supune legii Henry (activitatea este proporţională cu concentraţia) $\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 =$ constant şi deci $\varepsilon_i^i = 0$.

Pentru o soluţie polinară, în formă uzuală (cu m substanţe adăugate) neglijînd efectele mai mari de ordinul I (cu bună aproximaţie), modelul interacţiunii (model I) este exprimat prin :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + x_i \varepsilon_i^i + \sum_{n=1}^{m} x_{jn} \varepsilon_i^{jn}. \tag{8}$$

2. CORELAŢIA DINTRE TERMODINAMICA ŞI CINETICA SOLUŢIILOR METALICE

Procesele metalurgice de extracţie şi rafinare a metalelor implică reacţii chimice eterogene între diferiţi constituenţi sau diferite faze. Transportul de materie cu difuzia prin straturile limită, a reactanţilor sau a produselor de reacţie este unul din cei mai importanţi factori de control a vitezei de reacţie.

Procesele de difuzie în faza lichidă, în special în topituri la temperaturi înalte nu sînt pe deplin elucidate, pe de o parte, întrucît există limite în privinţa cunoaşterii structurii lichide, pe de altă parte, din cauza dificultăţilor experimentale, există puţine măsurători în topituri la temperaturi înalte.

Ecuațiile de flux pentru substanțele dizolvate (componenții 1 și 2) în soluții ternare pot fi exprimate prin generalizarea legii lui Fick

$$J_i = -\sum_{k=1}^{2} D_{ik} \cdot \nabla C_k, \tag{9}$$

unde

∇C_k — gradientul de concentrație (moli pe unitatea de volum);

D_{ik} — coeficienți de difuzie $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$.

Pînă în prezent, datele experimentale privind determinarea difuziei ternare sînt limitate.

Kirkadly ș.a. [3] au arătat că în primă aproximație coeficienții de difuzie sînt legați de mărimile termodinamice prin expresiile

$$\frac{D_{12}}{D_{11}} \cong \frac{\partial \mu_1 / \partial x_2}{\partial \mu_1 / \partial x_1} \tag{10}$$

și

$$\frac{D_{21}}{D_{22}} = \frac{\partial \mu_2 / \partial x_1}{\partial \mu_2 / \partial x_2} \tag{11}$$

în care μ_i — potențiale chimice.

Întrucît rapoartele $\frac{\partial \mu_1 / \partial x_2}{\partial \mu_1 / \partial x_1}$ și $\frac{\partial \mu_2 / \partial x_1}{\partial \mu_2 / \partial x_2}$ sînt de natură termodinamică, ele pot fi obținute din măsurători de echilibru. Dacă

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 \tag{12}$$

iar

$$a_1 = \gamma_1 x_1, \tag{13}$$

rezultă

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1 + RT \ln x_1. \tag{14}$$

Dar

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^0 + \varepsilon_{11} x_1 + \varepsilon_{12} x_2 \tag{15}$$

deci

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT (\ln \gamma_1^0 + \varepsilon_{11} x_1 + \varepsilon_{12} x_2 + \ln x_1) \tag{16}$$

la $T = \text{const.}$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = RT \cdot \varepsilon_{12} \tag{17}$$

şi

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = RT\left(\varepsilon_{11} + \frac{1}{x_1}\right) \tag{18}$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = RT\left(\varepsilon_{22} + \frac{1}{x_2}\right) \tag{19}$$

şi

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} = RT\,\varepsilon_{21}. \tag{20}$$

Prin urmare ecuaţiile (10) şi (11) se transformă în relaţiile

$$\frac{D_{12}}{D_{11}} \cong \frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11} + \dfrac{1}{x_1}}, \tag{21}$$

şi respectiv

$$\frac{D_{21}}{D_{22}} \cong \frac{\varepsilon_{21}}{\varepsilon_{22} + \dfrac{1}{x_2}}, \tag{22}$$

care exprimă corelaţia dintre mărimile termodinamice care caracterizează soluţiile metalice ternare şi coeficienţii de difuzie — mărimi cinetice specifice.

Dacă se ţine seama de efectul temperaturii:

$$\varepsilon_{12} = \frac{a}{T} + b \quad \text{şi} \quad \varepsilon_{11} = \frac{c}{T} + e \tag{23}$$

se obţine

$$\frac{D_{12}}{D_{11}} = \frac{ax_1 + bx_1T}{cx_1 + ex_1T + T}. \tag{24}$$

Analog dacă se consideră

$$\varepsilon_{21} = \varepsilon_{12} \quad \text{şi} \quad \varepsilon_{22} = \frac{f}{T} + g \tag{25}$$

se ajunge la

$$\frac{D_{21}}{D_{22}} = \frac{ax_2 + bx_2T}{fx_2 + gx_2T + T}. \tag{26}$$

Relaţiile (24) şi (26) exprimă dependenţa rapoartelor de difuzie, de temperatură şi concentraţie.

3. EVALUAREA COEFICIENȚILOR DE INTERDIFUZIE DIN SISTEMUL TERNAR Pb—i—j, DIN VALORILE PARAMETRILOR TERMODINAMICI WAGNER

Pentru soluțiile diluate în solvent Pb, întîlnite în practica procesului de rafinare termică a plumbului (decuprare, dezantimoniere, dezargintare, debismutizare etc.), din datele existente în literatură [4], [5] s-au calculat coeficienții de interdifuzie sau rapoartele $\frac{D_{ij}}{D_{ii}}, \frac{D_{ji}}{D_{jj}}$ ținînd seama de parametrii de interacțiune Wagner (tabela 1) pentru concentrații pînă la $x = 0{,}05$, la temperatura de 500°C.

Tabela 1

Solvent: Pb; $x_{i(j)} = 0{,}05$

Nr. crt.	i	j	ε_{ij}	Temp. °C	$\frac{D_{ij}}{D_{ii}}$	$D_{ii} \times 10^5$	$D_{ij} \times 10^5$	$\frac{D_{ji}}{D_{jj}}$	$D_{jj} \times 10^5$	$D_{ji} \times 10^5$
1	Bi	Bi	2,6	500	—	—	—	—	—	—
	Bi	Cd	−0,86	500	0,038	6,3	0,24	—	—	—
2	Cd	Cd	−2,6	500	—	—	—	—	—	—
	Cd	Bi	−0,86	500	—	—	—	0,049	5,0	0,245
3	Cd	Cd	−2,6	500	—	—	—	—	—	—
	Cd	Sb	−1,6	500	0,092	5,0	0,46	—	—	—
4	Sb	Sb	0,16	500	—	—	—	—	—	—
	Sb	Cd	−1,6	500	—	—	—	0,0795	4,1	0,326
5	Cd	Cd	−2,6	500	—	—	—	—	—	—
	Cd	Sn	1,35	500	0,078	5,0	0,39	—	—	—
6	Sn	Sn	−1,17	450	—	—	—	—	—	—
	Sn	Cd	1,35	500	—	—	—	0,072	3,2	0,23

Se constată că pentru soluțiile metalice diluate de tipul Pb — i — j în care Pb este solvent iar i și j reprezintă elemente adăugate (Bi, Cd, Sb, Sn), valorile calculate pentru coeficienții de interdifuzie pe baza parametrilor de autointeracțiune și de interacțiune ternară se încadrează în domeniul

$$10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

situîndu-se astfel la limita care separă topiturile care nu conțin grupuri structurale mari (metale și aliaje topite) de cele care conțin astfel de grupuri (topituri de silicați). Aceste date indică faptul că asocierea în plumbul topit este o tendință, deși slabă, care se constată chiar la concentrații mici de Bi, Cd, Sb și Sn, adăugate în plumbul lichid la 500°C.

Valorile negative ale parametrilor termodinamici de interacțiune ε_{ij} (ε_{BiCd}, ε_{CdSb}) și respectiv ε_{ji} (ε_{CdBi}, ε_{SbCd}) conduc la concluzia că adaosul de element j provoacă creșterea solubilității elementului i în Pb respectiv, adaosul de i mărește solubilitatea lui j în Pb lichid la 500°C. În continuare s-a încercat o corelare a parametrilor de interacțiune ε_{Cdj} și a coeficien-

ţilor de interdifuzie D_{Cdj} cu poziţia elementelor în tabelul periodic a lui Mendeleev şi cu electronegativitatea după Pauling (tabela 2).

Tabela 2

Elementul	Grupa	Electronegativitatea $\sqrt{eV/legătură}$	Nr. de ordine în tab. Mendeleev	Raza atomică Å	ε_{Cdj}	$D_{Cdj} \times 10^5$ cm²/s
$k = \begin{bmatrix} Pb \\ Cd \end{bmatrix}$ $i = \begin{bmatrix} Pb \\ Cd \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} IV\ A \\ II\ B \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1,8 \\ 1,7 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 82 \\ 48 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1,75 \\ 1,54 \end{bmatrix}$	—	—
j = Bi	V A	1,9	83	1,70	−0,86	−0,245
j = Sb	V A	1,9	51	1,59	−1,6	−0,460
j = Sn	IV A	1,8	50	1,62	1,35	0,39

Se observă că elementele adăugate j din aceeaşi grupă — VA(Bi, Sb) provoacă creşterea solubilităţii Cd în Pb, tendinţa accentuîndu-se la scăderea numărului de ordine al elementului şi a razei sale atomice.

O dată cu creşterea numărului de ordine al grupei (de la IV A la V A) din care face parte elementul j se constată o tendinţă accentuată de creştere a solubilităţii Cd în Pb.

Totuşi nu se pot trage concluzii ferme şi complete întrucît încă lipsesc datele privitoare la valorile parametrilor de interacţiune Wagner în toate soluţiile diluate pe bază de Pb.

Electronegativitatea care reprezintă capacitatea atomilor de a atrage electroni şi deci de a forma legături chimice, are o oarecare influenţă asupra parametrilor de interacţiune şi a coeficienţilor de interdifuzie. Scăderea electronegativităţii elementului j (de la Bi şi Sb la Sn) determină micşorarea solubilităţii Cd în Pb.

Desigur această metodă de calcul reprezintă numai o alternativă pentru evaluarea coeficienţilor de interdifuzie şi nu presupune neglijarea experimentărilor de difuzie ternară.

Avînd în vedere preocuparea tot mai intensă pentru determinarea parametrilor termodinamici de interacţiune, în special pentru soluţii metalice diluate (cazul rafinării Pb, Cu, Zn, Sn etc.), precum şi rezultatele experimentale obţinute, metoda de mai sus poate prezenta un interes deosebit, în lipsa datelor de difuzie ternară şi mai ales poate fi un mijloc de control eficient prin compararea rezultatelor experimentale obţinute pe căi diferite : termodinamică şi cinetică.

BIBLIOGRAFIE

1. Carl Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Cambridge, Mass. 1952, 51—53.
2. R. Scimar, C.N.R.M., Liège, 1965, *3*, 23—27.
3. J. S. Kirkadly, D. Weichert, Zis Ul Haq ; Canadian J. Phys., 1963, **41**, 2166.
4. J. F. Eliott, J. Chipman, J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**.
5. J. M. Dealy, R. D. Pehlke, Trans. Met. Soc. AIME, 1963, **227**, 88—94.
6. L. S. Darken, R. W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, Mc Graw — Hill Book Company, Inc., New York, 1953.
7. John R. Manning, Metallurgical Transactions, 1970, **1**, *2*, 499—505.

CONSIDERAȚII PRIVIND MECANISMUL ȘI CINETICA CEMENTĂRII CUPRULUI DIN SOLUȚIILE DILUATE

FL. OPREA, I. NAGY

În lucrare se arată principalele probleme care se ivesc la extragerea cuprului din soluțiile diluate. Calculul termodinamic efectuat prezintă comportarea cuprului și a celor mai frecvente metale care însoțesc cuprul în soluțiile diluate (Mn, Zn, Fe etc.) în timpul procesului de cementare.
Rezultatele experimentale efectuate au condus la stabilirea următoarelor ecuații cinetice :
— pentru cementarea cuprului cu fier în condiții statice :

$$-\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = 3{,}56 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{3260}{RT}\right) \cdot \frac{S}{V} \cdot [Cu^{2+}]$$

— pentru cementarea cuprului cu fier în condiții dinamice :

$$-\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = 6{,}96 \exp\left(-\frac{9080}{RT}\right) \cdot \frac{S}{V} \cdot [Cu^{2+}].$$

Pe baza calculului termodinamic și rezolvării ecuațiilor diferențiale stabilite sînt stabilite condițiile optime și măsurile care trebuie luate pentru creșterea randamentului de cementare a cuprului.

1. INTRODUCERE

Tratare aminereurilor de cupru prin metode hidrometalurgice a revenit în ultimul timp în preocupările principale ale metalurgiștilor ; se remarcă în special operațiile de solubilizare în abataje vechi de mine, irigarea haldelor cu sterile și alte situații similare. În astfel de condiții, deseori se pune problema recuperării cuprului din soluțiile sărace (de regulă din soluții diluate) cu conținut între 0,1 și aproximativ 3 g/l cupru.

Consumul de deșeuri de fier, necesar precipitării cuprului variază cu conținutul de fier feric a apelor mume, pentrucă trebuie redus la stare feroasă ; pe de altă parte trebuie neutralizată o cantitate mare de acid înainte de a putea începe precipitarea cuprului. În practică pentru soluțiile care conțin ioni ferici se recomandă 2 kg deșeuri de fier pentru 1 kg Cu precipitat. S-a constatat că pirotina este un agent eficace pentru reducerea fierului feric ; încercările în fază pilot au confirmat acest lucru.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 79—96, 1972

Prin contactul apelor de mină brute cu pirotină în bulgări, după 3 ore, întreaga cantitate de fier a fost redusă la starea bivalentă, iar consumul de deşeuri de fier a fost redus la 1,25 kg pentru 1 kg de cupru precipitat. În aceste condiţii, reacţia poate fi exprimată astfel:

$$Fe_7S_8 + 32H_2O + 31Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 69FeSO_4 + 32H_2SO_4$$

Conform reacţiei de mai sus, 1 kg de pirotină ar avea o putere reducătoare echivalentă cu 2,60 kg de deşeuri de fier. În practică s-a constatat că 1 kg de pirotină înlocuieşte 1,5—2,2 kg deşeuri de fier în funcţie de calitatea pirotinei folosite.

Pe de altă parte, gazele de la prăjirea minereurilor conţinînd bioxid de sulf pot fi folosite pentru tratarea apelor de mină. Încercările pe scară redusă cu apă de mină şi gaze de la prăjirea cu conţinut de circa 9% SO_2, în proporţii stoichiometrice au arătat că cea mai mare parte a bioxidului de sulf poate fi absorbită, iar o parte din fierul feric poate fi redusă într-un sistem simplu de spălare cu dimensiuni reduse. Şi în acest caz are loc o reducere apreciabilă a consumului de deşeuri de fier:

$$Fe_2(SO_4)_3(sol) + SO_2(gaz) + 2H_2O(lich) = 2FeSO_4(sol.) +$$

$$+ 2H_2SO_4(sol)F - 28{,}9 \text{ kcal/mol.}$$

O aciditate relativ redusă contribuie la desfăşurarea reacţiei, o concentraţie scăzută de oxigen fiind însă esenţială; astfel se produce o reacţie de „autooxidare":

$$SO_2(gaz) + 2FeSO_4(sol) + O_2(gaz) = Fe_2(SO_4)_3(sol.)\,F - 68{,}9 \text{ kcal/mol}$$

Ultima reacţie poate fi bineînţeles utilă pentru leşiere, însă este foarte dăunătoare fazei de cementare.

Actualmente, pentru extracţia cuprului din asemenea ape diluate se folosesc în mod universal deşeurile de fier, însă se prevede o tendinţă către alţi agenţi de precipitare, în special buretele de fier conţinînd argint sau cupru. Este posibil ca noile metode de demineralizare a apei de mare să-şi găsească o aplicare şi la tratarea apelor de mină. Metodele cu schimbători de ioni sau extracţia în sistem lichid-lichid nu vor face progrese mari pînă ce nu se vor putea obţine reactivii necesari la un cost mai redus.

2. TERMODINAMICA CEMENTĂRII CUPRULUI DIN SOLUŢIILE DILUATE

La baza procesului de cementare [1] stă o reacţie de forma

$$z_2Me_1^{z_1^+} + z_1Me_2 \rightarrow z_2Me_1 + z_1Me_2^{z_2^+}, \qquad (1)$$

unde Me este metalul iar z valenţa.

Reacţia de cementare decurge numai în condiţiile în care este însoţită de micşorarea antalpiei libere exprimată de relaţia :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Me_2}^{z_1} z_2^+}{a_{Me_1}^{z_2} z_1^+}, \tag{2}$$

unde

ΔG este entalpia liberă a reacţiei (1) [joule/mol]; ΔG° — entalpia liberă standard a reacţiei (1) [joule/mol]; R — constanta generală a gazelor $\left[\frac{\text{joule}}{\text{mol. grad}}\right]$; T — temperatura la care decurge reacţia, [°K] · $\cdot a_{Me_1}^{z_1^+}$, $a_{Me_2}^{z_2^+}$ — activitatea ionilor în soluţie.

La echilibrul reacţiei (1) $\Delta G = 0$, astfel că determinînd entalpia liberă standard a reacţiei se poate calcula raportul (concentraţiilor) activităţilor celor două metale la echilibru

$$\frac{a_{Me_2}^{z_1} z_2^+}{a_{Me_1}^{z_2} z_1^+} = (10) - \frac{\Delta G^\circ}{2{,}303\, RT}. \tag{3}$$

Mecanismul procesului de cementare a cuprului cu fier presupune formarea unor elemente microgalvanice, în care fierul joacă rol de sector anodic, iar cuprul sector catodic.

În general, în procesul de cementare metalele mai electropozitive joacă rol de sector catodic iar sectorul anodic îl constituie metalul mai electronegativ. Aceste elemente microgalvanice funcţionează pe baza unor reacţii chimice de tipul reacţiei (1). Tensiunea electromotoare a pilei galvanice formate, după cum se ştie, este egală cu diferenţa dintre potenţialul electrodului pozitiv şi potenţialul electrodului negativ, conform relaţiei :

$$E = \varepsilon_p - \varepsilon_n \tag{4}$$

în care : ε_p şi ε_n sînt potenţialele electrozilor pozitiv, respectiv negativ.

În momentul în care se stabileşte echilibrul reacţiei (1), adică în momentul în care încetează procesul de cementare, tensiunea electromotoare a elementului galvanic devine egal cu zero, ceea ce înseamnă că potenţialele sectoarelor catodice şi anodice trebuie să devină egale.

Conform relaţiei lui Nernst, potenţialul unui electrod se exprimă funcţie de activitatea ionului metalic în soluţie :

$$\varepsilon_{Me} = \varepsilon_{Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me} z^+ \tag{5}$$

Prin urmare, ionii a două metale se vor găsi în echilibru într-o soluție în prezența ambelor metale în stare solidă cînd activitățile acestor ioni în soluție satisfac relația :

$$\varphi^0_{Me_1} + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{Me_1} z_1^+ = \varphi^0_{Me_2} + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{Me_2} z_2^+ \qquad (6)$$

unde $\varphi^0_{Me_1}$ și $\varphi^0_{Me_2}$ sînt potențialele normale de electrod ale electrozilor

$$Me_1/Me_1^{z_1^+} \text{ respectiv } Me_2/Me_2^{z_2^+}.$$

Din ecuația (6) se poate deduce relația

$$\frac{a_{Me_2}^{\frac{1}{z_2}} z_2^+}{a_{Me_2}^{\frac{1}{z_1}} z_1^+} = 10^{\frac{(\varphi^0_{Me_1} - \varphi^0_{Me_2}) F}{2{,}303\ RT}}. \qquad (7)$$

Ridicînd la puterea $z_1 z_2$ ambele părți ale ecuației (7) obținem :

$$\frac{a_{Me_2}^{z_1} z_2^+}{a_{Me_1}^{z_2} z_1^+} = 10^{\frac{z_1 z_2 (\varphi^0_{Me_1} - \varphi^0_{Me_2}) F}{2{,}303\ RT}}. \qquad (8)$$

Produsul $n = z_1 z_2$ reprezentînd numărul de echivalenți schimbați în reacția (1) a cărei entalpii libere standard este :

$$\Delta G^0 = - z_1 z_2 (\varphi^0_{Me_1} - \varphi^0_{Me_2}) F. \qquad (9)$$

Adăugînd deșeuri de fier (sub formă de șpan sau pilitură) într-o soluție cu conținut de cupru, zinc, mangan și fier trivalent pot avea loc următoarele reacții electrochimice :

$$Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu \qquad (10)$$

$$Mn^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Mn \qquad (11)$$

$$Zn^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Zn \qquad (12)$$

$$2Fe^{3+} + Fe = 3Fe^{2+} \qquad (13)$$

$$2H^+ + Fe = Fe^{2+} + H_2 \qquad (14)$$

Dacă se cunosc potenţialele standard de electrod ale elementelor amintite mai sus se pot stabili condiţiile de echilibru ale reacţiilor (10), (11), (12), (13) conform relaţiei (8). Datele necesare pentru calcul sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Potenţialele normale de electrod [2]

Element	Cu/Cu^{2+}	Zn/Zn^{2+}	Mn/Mn^{2+}	Fe/Fe^{3+}	Fe/Fe^{2+}	H/H^{+}
Potenţialul de electrod, [V]	0,337	−0,76	−1,05	−0,036	−0,44	0
Valenţa	2	2	2	3	2	1

Condiţiile de echilibru ale reacţiilor (10), (11), (12), (13) şi (14) calculate cu relaţia (8) sînt date de următoarele ecuaţii:

$$\text{pentru reacţia (10)}: K_{(10)} = \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 0{,}397 \cdot 10^{-28} \tag{15}$$

$$\text{pentru reacţia (11)}: K_{(11)} = \frac{a_{Mn^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 1 \cdot 10^{21} \tag{16}$$

$$\text{pentru reacţia (12)}: K_{(12)} = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 1{,}1 \cdot 10^{11} \tag{17}$$

$$\text{pentru reacţia (13)}: K_{(13)} = \frac{(a_{Fe^{3+}})^{1/3}}{(a_{Fe^{2+}})^{1/2}} = 0{,}364 \cdot 10^{-7} \tag{18}$$

$$\text{pentru reacţia (14)}: K_{(14)} = \frac{a_{H^{+}}}{a^{1/2}_{Fe^{2+}}} = 1{,}15 \cdot 10^{-38} \tag{19}$$

Valorile constantelor $K_{(10)}$, $K_{(11)}$, $K_{(12)}$, $K_{(13)}$ şi $K_{(14)}$ au fost calculate pentru temperatura de 273°K ($R = 8{,}31$ [joule/mol · gr] $F = 96\,500$ C).

Valorile $K_{(11)}$ şi $K_{(12)}$ arată că zincul şi manganul practic nu pot fi eliminate din soluţie prin cementare cu fier. Valoarea constantei $K_{(13)}$ arată că prezenţa ionilor de fier trivalenţi are o influenţă dăunătoare asupra procesului de cementare deoarece practic se reduc în totalitate la fier bivalent, consumînd o cantitate însemnată de fier metalic. Un pH foarte scăzut a soluţiei conduce la un consum inutil de Fe metalic prin desfăşurarea reacţiei (14). Totuşi, o anumită aciditate a soluţiei este indicată pentru procesul de cementare în vederea împiedecării hidrolizei fierului sau al celorlalte elemente din soluţie care ar duce la impurificarea cementului de cupru cu hidroxizi. pH-ul soluţiei va trebui să fie sub pH-ul de hidroliză cel mai scăzut al ionilor din soluţie.

Valoarea constantei $K_{(10)} = 0{,}397 \cdot 10^{-28}$, arată că practic cementarea cuprului cu fier poate avea loc cantitativ, soluţia rezultată în urma cementării conţinînd numai urme de cupru, care ar putea fi puse în evidenţă cu foarte mare greutate.

Prezenţa oxigenului dizolvat în soluţie dăunează procesului de cementare a cuprului, deoarece prin acţiunea lui oxidantă duce atît la redizolvarea cementului de cupru, cît şi la un consum inutil de fier conform următoarelor reacţii :

$$Cu + 2H^+ + 1/2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + H_2O \quad (20)$$

$$2Fe^2 + 2H^+ + 1/2O_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O \quad (21)$$

$$Fe + 2H^+ + 1/2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H_2O \quad (22)$$

3. MECANISMUL CEMENTĂRII CUPRULUI CU FIER

Mecanismul procesului de cementare a cuprului cu fier [3] constă din următoarele etape : 1) difuzia cuprului la suprafaţa de reacţie ; 2) adsorbţia cuprului pe suprafaţa fierului ; 3) reacţia chimică propriu-zisă de cementare ; 4) desorbţia produşilor de reacţie ; 5) difuzia inversă a fierului în soluţie.

Viteza procesului de cementare este determinată de etapa cea mai lentă din mecanismul procesului.

Cele mai importante reacţii chimice care au loc pe suprafaţa fierului metalic introdus într-o soluţie de sulfaţi pentru cementarea cuprului sînt următoarele [4] :

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4 \quad (23)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \rightarrow 3FeSO_4 \quad (24)$$

$$H_2SO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + H_2 \quad (25)$$

Reacţiile (24) şi (25) sînt nedorite. Din această cauză se recomandă ca soluţia din care se face cementarea să conţină cît mai puţin acid sulfuric şi fier trivalent în soluţie. Micşorarea acidităţii soluţiei se poate face neutralizînd soluţia cu lapte de var, iar scăderea conţinutului de fier trivalent se poate realiza filtrînd soluţia printr-un strat de pirită în care va avea loc reacţia :

$$Fe_2(SO_4)_3 + FeS_2 + 2O_2 = 3FeSO_4 + 2SO_2 \quad (26)$$

Reacţia decurge în acelaşi timp cu consumarea oxigenului dizolvat.

Viteza procesului de cementare a cuprului cu fier, determinată de viteza reacţiei (23), depinde în mare măsură de mărimea suprafeţei de

contact dintre faza lichidă (soluţia) şi faza solidă (fierul introdus pentru cementare). Ea poate fi măsurată prin scăderea concentraţiei ionilor de cupru din soluţie în timp [27].

$$V_c = -\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = K\frac{S}{V}[Cu^{2+}] \tag{27}$$

unde

V_c — vitezra pocesului de cementare; $[Cu^{2+}]$ — concentraţia ionilor de cupru din soluţie; t — timpul; K — constanta vitezei de reacţie; S — mărimea suprafeţei de contact; V — volumul soluţiei.

Integrînd ecuaţia (27) se obţine:

$$[Cu^{2+}] = [Cu_0^{2+}] \exp.\left(-K\frac{S}{V}t\right) \tag{28}$$

unde $[Cu_0^{2+}]$ — concentraţia iniţială de cupru în soluţie.

Reprezentînd ecuaţia (28) se observă că (fig. 1), cementarea totală a cuprului din soluţie se realizează la o durată infinită a procesului:

$$\lim_{t\to\infty}[Cu^{2+}] = 0 \tag{29}$$

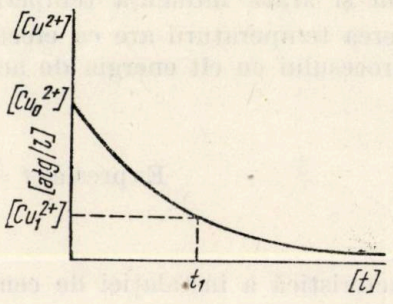


Fig. 1. — Dependenţa concentraţiei de cupru în timp.

Din graficul din figura 1 se vede de asemenea că pentru o durată t_1 a procesului de cementare corespunde o concentraţie reziduală $[Cu_1^{2+}]$ determinată de cupru în soluţie. Randamentul operaţiei pentru durata t_1 poate fi calculat cu formula

$$\eta = \frac{V_0[Cu_0^{2+}] - V_1[Cu_1^{2+}]}{V_0[Cu_0^{2+}]} \cdot 100\,[\%] \tag{30}$$

Considerînd că volumul soluţiei din care se face cementarea nu se schimbă, relaţia (30) devine:

$$\eta = \frac{[Cu_0^{2+}] - [Cu_1^{2+}]}{[Cu_0^{2+}]} \cdot 100\,[\%] \tag{31}$$

Generalizînd ecuaţia (31) pentru calculul randamentului de cementare în funcţie de o durată oarecare a procesului obţinem :

$$\eta = \left[1 - \exp.\left(- K \frac{S}{V} t\right)\right] 100 \ [\%] \tag{32}$$

Constanta vitezei de reacţie K se poate exprima, conform distribuţiei Boltzmann, cu relaţia

$$K = K_0 \, e^{-\frac{E}{RT}} \tag{33}$$

unde

K_0 este constanta vitezei de reacţie cînd procesul nu necesită energie de activare ; E — energia de activare a procesului ; R — constanta generală a gazelor ; T — temperatura absolută.

Energia de activare ne dă indicaţii asupra regimului de desfăşurare a procesului şi arată influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie.

Creşterea temperaturii are ca efect mărirea cu atît mai accentuată a vitezei procesului cu cît energia de activare este mai mare.

$$\text{Expresia } f = \frac{S}{V} t \tag{34}$$

este o caracteristică a instalaţiei de cementare.

În cazul unei instalaţii cu funcţionare continuă, expresia acestui factor de productivitate devine :

$$f' = \frac{S}{D} \tag{35}$$

în care D este debitul de alimentare a instalaţiei.

De aici se poate trage concluzia că cu cît factorul de productivitate este mai mare, adică cu cît suprafaţa de cementare este mai mare, iar debitul de alimentare este mai mic, cu atît randamentul instalaţiei este mai mare.

4. REZULTATELE EXPERIMENTALE ŞI INTERPRETAREA LOR

Experienţele s-au efectuat într-un ultratermostat tip U_{10}, completat cu un agitator cu ax flexibil (fig. 2).

Experienţele efectuate cu soluţii sintetice au urmărit stabilirea constantei de viteză a reacţiei (23), în vederea stabilirii ecuaţiei cinetice care caracterizează cementarea cuprului cu fier.

Soluţiile s-au preparat din sulfat de cupru pur ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Compoziţia iniţială a soluţiilor cu care s-au lucrat: 0,0482 atg/l, (3,06 g/l) Cu şi 2 g/l H_2SO_4 liber. Cementarea s-a făcut pe un cilindru de Fe—ARMCo cu diametrul Ø 7, scufundat în soluţie la adîncimea h. În aceste condiţii suprafaţa de reacţie se stabileşte cu relaţia:

$$S = \left(\frac{\pi \Phi^2}{4} + \pi \Phi h\right) 10^{-2} \text{ [cm}^2\text{]}. \tag{36}$$

Primul grup de experienţe s-au efectuat în condiţii statice (adică fără rotirea cilindrului de fier). Datele şi rezultatele experienţelor sînt date în tabela 2.

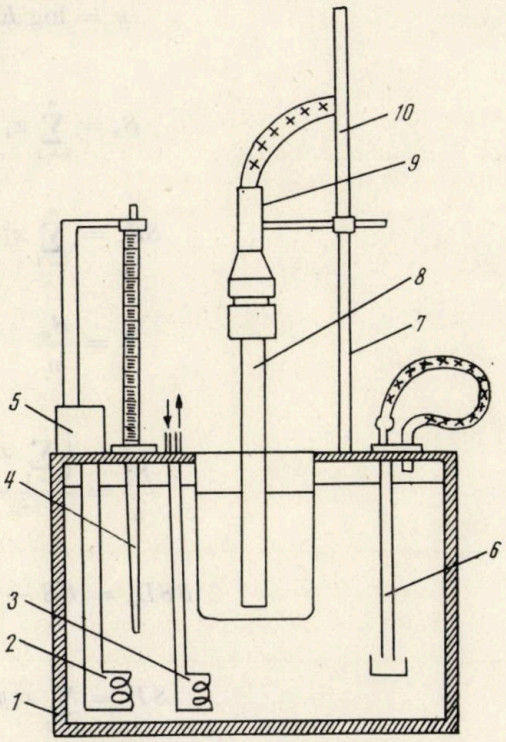


Fig. 2. — Instalaţia de laborator.

1 — vas termostat; *2* — element de încălzire; *3* — element de răcire cu apă; *4* — termometru reglabil; *5* — releu de comandă; 6 — dispozitiv de recirculare a lichidului termostat; *7* — stativ; *8* — cilindru din Fe — ARMCO; *9* — cap de prindere; *10* — ax flexibil.

Tabela 2

Datele şi rezultatele experienţelor de cementare în condiţii statice

Nr. exp.	Temp. [°K]	Durata [s]	V_i [l]	S [cm²]	C_0 [atg/l]	C [atg/l]	$K \cdot 10^6$ [l/cm², s]	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\log K$
1	298	1200	0,25	15,21	0,0482	0,0430	1,48	3,35	—5,83
2	303	1200	0,25	15,32	0,0482	0,0427	1,59	3,3	—5,80
3	313	1200	0,25	14,87	0,0482	0,0419	1,88	3,19	—5,725
4	323	1200	0,25	14,92	0,482	0,0411	2,19	3,09	—5,66
5	333	1200	0,25	15,27	0,0482	0,0399	2,58	3,00	—5,59
6	343	1200	0,25	15,01	0,0482	0,0368	2,96	2,91	—5,53
7	353	1200	0,25	14,82	0,0482	0,0362	3,35	2,83	—5,475
8	363	1200	0,25	14,87	0,0482	0,0349	3,76	2,75	—5,425

Rezultatele experimentale au fost interpretate statistic folosind metoda regresiv lineară. În acest scop au fost calculate următoarele mărimi statistice, folosind notațiile :

$$y = \log K, x = \frac{1}{T}$$

$$S_x = \sum_{i=1}^{n} x_i \tag{37}$$

$$SS_x = \sum_{i=1}^{n} x_i^2 \tag{38}$$

$$\bar{x} = \frac{S_x}{n} \tag{39}$$

$$\frac{S_x^2}{n} = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}{n} \tag{40}$$

$$SSD_x = SS - \frac{S^2}{n} \tag{41}$$

$$SP = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i \tag{42}$$

$$S_y = \sum_{i=1}^{n} y_i \tag{43}$$

$$a = \frac{S_y}{n} \tag{44}$$

$$\frac{S_x S_y}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n} \tag{45}$$

$$SPD_{xy} = SP - \frac{S_x S_y}{n} \tag{46}$$

$$b = \frac{SPD_{xy}}{SSD_x} \tag{47}$$

Dependența căutată este de forma

$$y = a + b(x - \bar{x}) \tag{48}$$

Logaritmînd ecuația (33) obținem

$$\log K = \log K_0 - \frac{E}{2{,}303\ RT}. \tag{49}$$

Ținînd cont de notațiile făcute și identificînd termenii ecuațiilor (48) și (49) constanta K_0 și energia de activare E se pot calcula din relațiile (50) și (51)

$$\log K_0 = a - b\,\bar{x} \tag{50}$$

$$E = 2{,}303\ R \cdot b. \tag{51}$$

Calculele s-au efectuat la o mașină electronică de calcul FELIX CE 30 rezultatele lor sînt arătate în tabela 3.

Tabela 3

Valorile numerice ale mărimilor statistice

Mărimi statistice	x	y
n	8	8
S	$2{,}442.10^{-2}$	$-45{,}035$
SS	$74{,}8787.10^{-2}$	—
S^2/n	$74{,}542.10^{-2}$	—
SSD	$0{,}3367.10^{-6}$	—
SP		$-13{,}769795.10^{-2}$
S_xS_y/n		$-13{,}74693375.10^{-2}$
SPD_{xy}		$-238{,}6125.10^{-6}$
$\bar{x}$		$0{,}30525.10^{-2}$
a		$-5{,}629375$
b		-714

După înlocuirile valorilor obținute în ecuația (48) respectiv (49) se obține

$$\log K = -3{,}449375 - \frac{714}{T}. \tag{52}$$

În figura 3 se prezintă graficul ecuației (52).

Cu ajutorul relațiilor (50) și (51) se obține constanta $K = 3{,}56 \cdot 10^{-4}$ iar energia de activare $E = 3260$ cal/mol, ecuația cinetică (27) primește forma finală :

$$-\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = 3{,}56 \cdot 10^{-4} \exp.\left(-\frac{3260}{RT}\right) \cdot \frac{S}{V} \cdot [Cu^{2+}]. \qquad (53)$$

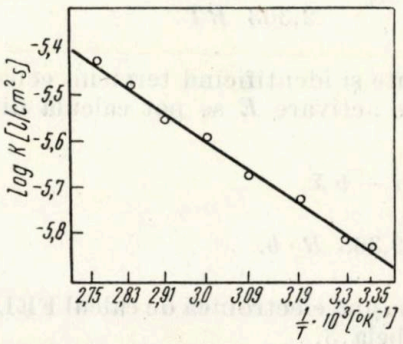


Fig. 3. — Dependența $\log K$ funcție de $\frac{1}{T}$ în condiții statice.

După valoarea energiei de activare putem aprecia că procesul cementării cuprului cu fier decurge în regim de difuzie, faza cea mai lentă a procesului fiind difuzia ionilor de Cu^{2+} din soluție la suprafața de interacțiune. În consecință, viteza procesului poate fi mărită, pe lîngă metodele arătate anterior, prin accelerarea difuziei ionilor de cupru. Acest lucru se poate realiza practic, prin folosirea instalațiilor de cementare prevăzute cu agitare mecanică, instalații în care cementarea se face pe plăci vibratoare de fier, cementare cu ultrasunete, baterii de cementatoare cu funcționare continuă în care soluția să parcurgă un drum cît mai complicat (întortochiat) cu viteze cît mai mari etc.

Astfel, de exemplu dacă cementarea se face pe plăci de fier vibratoare [8] cu frecvența vibrațiilor de 100 Hz, amplitudinea lor de 1,1 mm, viteza medie a procesului este de 12,5 ori mai mare decît pe plăci statice.

În cazul cementării în instalații cu agitare mecanică în lucrarea [9] se propune următoarea relație cinetică :

$$K = \frac{2{,}303\ V}{S\, n^{0{,}5}\, t} \log \frac{C_0}{C} \qquad (54)$$

în care n este turația agitatorului.

Relația (54) se mai poate scrie sub forma :

$$C = C_0 \cdot 10^{-\frac{KS\, n^{0{,}5}\, t}{2{,}303\ V}} \qquad (55)$$

Din ecuația (55) se vede că după un timp de cementare t, concentrația cuprului în soluție va fi cu atît mai mică cu cît turația agitatorului va fi mai mare.

Viteza procesului de cementare de asemenea poate fi mărită prin adaosul unor ioni în soluţie care influenţează asupra calităţii cementului obţinut. În prezenţa ionilor de clor [10], se obţine un cement poros, foarte fin, care se desprinde de pe deşeurile de fier adăugate astfel că suprafaţa de cementare rămîne tot timpul curată şi activă, difuzia ionilor de cupru spre suprafaţa de reacţie nefiind frînată de stratul de cupru cement, care s-ar fi format în cazul absenţei ionilor de clor. Conţinutul de clor (Cl^-) nu trebuie să depăşească 100 mg/l, deoarece în acest caz o parte din cuprul cementat se redizolvă.

Pentru obţinerea unui cement de cupru cît mai pur recomandăm instalaţia de cementare în contracurent (fig. 4) [11] şi conducerea procesului în aşa fel încît să se preîntîmpine hidroliza fierului sau al altui ion din soluţie.

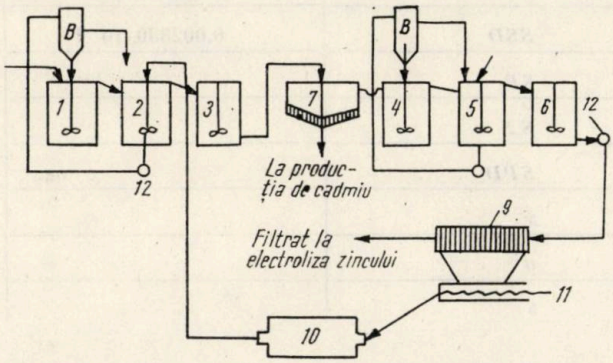


Fig. 4. — Instalaţia de cementare în contracurent. *1 — 6* — cementatori; *7* — îngroşător; *8* — instalaţia hidraulică pentru separarea prafului; *9* — filtru-presă; *10* — moară cu bile; *11* — alimentator cu melc.

Al doilea grup de experienţe de cementare din soluţii sintetice s-a efectuat în condiţii dinamice (la o turaţie a cilindrului din *Fe—ARMCO* de 650 ture/min.). Datele şi rezultatele experimentale sînt date în tabela 4.

Tabela 4

Datele şi rezultatele experienţelor de cementare în condiţii dinamice

Nr. exp.	Temp. °K	Durata a	V_l [l]	S [cm²]	C_0 [atg/l]	C [atg/l]	K, 10^6 [l/cm² s]	log K	$\frac{10^3}{T}$
1	303	1200	0,25	14,9	0,0482	0,0397	2,7	—5,569	3,3
2	313	1200	0,25	14,68	0,0482	0,0365	3,96	—5,403	3,19
3	325	1200	0,25	15,34	0,0482	0,0258	8,49	—5,071	3,09
4	333	1200	0,25	15,34	0,0482	0,0132	17,6	—4,755	3,00
5	343	1200	0,25	14,87	0,0482	0,0113	20,4	—4,691	2,91
6	353	1200	0,25	15,03	0,0482	0,0101	21,6	—4,666	2,85
7	363	1200	0,25	14,31	0,0482	0,00598	30,3	—4,519	2,75

Rezultatele experimentale au fost interpretate statistic folosind metoda regresiv lineară prin calculul mărimilor statistice date de relaţiile (37)—(47) cu scopul stabilirii dependenţei logaritmului constantei de

viteză cu inversa temperaturii conform relației (49). Calculele s-au efectuat la aceeași mașină de calcul, rezultatele lor sînt arătate în tabela 5.

Tabela 5

Valorile numerice ale mărimilor statistice

Mărimi statice	x	y
n	7	7
S	0,02107	— 34,674
SS	$0{,}636537 \cdot 10^{-4}$	—
S^2/n	$0{,}634207 \cdot 10^{-4}$	—
SSD	$0{,}002330 \cdot 10^{-4}$	—
SP		$-\ 10{,}48298 \cdot 10^{-2}$
$S\,S\,/n$		— 0,10436874
SPD		$-\ 0{,}046114 \cdot 10^{-2}$
$\overline{x}$		0,00301
a		— 4,9534285
b		—1985

După înlocuirile obținute în ecuația (48), respectiv (49) se obține:

$$\log K = 0{,}843 - \frac{1985}{T} \tag{56}$$

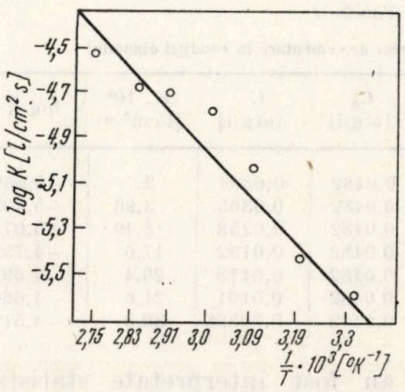


Fig. 5. — Dependența log K funcție de $\frac{1}{T}$ în condiții dinamice.

Ecuația (56) este reprezentată grafic în figura 5.

Tabela 8

Datele şi rezultatele experienţelor efectuate cu ape de mină

Proba nr.	Nr. exp	V_t [ml]	T [°K[	t [s]	S [cm²]	C_0 [mg/l]	C [mg/l]	Cant. de fier utilizat la cementare	Condiţii speciale	Aspectul cementului
1	1	500	295	3600	—	115	81,2	0,0506	—	negru, cu dîre de rugină
	2	500	295	3600	—	115	76,7	0,06072	—	negru cu dîre de rugină
	3	500	295	3600	—	115	79,2	0,0759	—	negru cu dîre de rugină
	4	500	295	3600	—	115	78,5	0,1012	—	negru cu dîre de rugină
	5	250	295	1200	14,52	115	97,5	—	filtrat	maron închis
	6	250	295	1200	15,07	115	97	—	filtrat proaspăt	maron roşcat
	7	250	295	1800	15,16	115	89,9	—	filtrat proaspăt	maron roşcat
	8	250	295	2400	14,73	115	84,2	—	filtrat proaspăt	maron roşcat
2	1	500	295	3600	—	12,8	9,3	—	—	maron închis
	2	500	295	3600	—	12,8	9,12	—	—	maron închis
	3	500	295	3600	—	12,8	8,63	—	—	maron închis
	4	500	295	3600	—	12,8	8,9	—	—	maron închis
	5	250	295	1200	14,83	12,8	10,95	—	filtrat proaspăt	maron roşcat
	6	250	295	1200	15,18	12,8	10,9	—	filtrat proaspăt	maron roşcat
	7	250	295	1800	15,26	12,8	9,98	—	filtrat proaspăt	maron roşcat
	8	250	295	2400	15,32	12,8	9,21	—	filtrat proaspăt	maron roşcat

Experienţele 5, 6, 7 şi 8 din proba 1, s-au efectuat cu soluţii filtrate printr-un strat de pirită Leşul Ursului de compoziţie : 38% Fe, 1,06% Cu, 0,4% Pb, 1,8% Zn, 44,14% S. În urma filtrării prin stratul de pirită apele de mină îşi schimbă culoarea de la galben-portocaliu la albastru-deschis, trecînd prin verde deschis. Filtrarea soluţiei trebuie să asigure colorarea soluţiei în albastru deschis. În aceste condiţii, cementarea cuprului conduce la un cement de culoare maron-roşcat, care se desprinde de pe suprafaţa de cementare.

Soluţiile trebuie supuse cementării imediat după filtrare. În cazul în care soluţiile sînt păstrate peste 24 ore pînă la cementare, se obţine un cement cu un aspect asemănător cu cel obţinut la cementarea directă fără filtrarea apelor de mină.

Rezultatele experimentale verifică ecuaţia cinetică (57), abaterea medie de la valorile calculate teoretic este de 18,5%.

Cementările efectuate în primele patru experienţe cu ape de mină din proba 2 au prezentat aceleaşi deficienţe ca şi cementările efectuate în primele patru experienţe cu ape din proba 1. În urma filtrării apelor de mină prin stratul de pirită, soluţia s-a colorat în verzui, cementarea decurgînd în bune condiţii cu formarea unui cement de culoare maron-roşcat. Abaterea medie a rezultatelor obţinute de la ecuaţia cinetică (57) a fost de 16,2% (în minus).

BIBLIOGRAFIE

1. Osnovî metallurghii, tom. I. „Gasudarstvennoe naucino-tehniceskoe izdatelstvo literaturî po ciornoi i ţvetnoi metallurghii". Moscova 1961, pag. 613–624.
2. Fl. Oprea, *Teoria proceselor metalurgice*. Edit. tehnică şi pedagogică, 1966.
3. R. M. Nadkarni, M. E. Wadswerth, *A Kinetic Study of Cooper Precipitation on Iron* – Part. II. Trans. of the Metal. Soc. of AIME, 1967, **239**, 7, 1066–1074.
4. Fl. Oprea, S. Oprea, Fl. Olaru, *Metalurgia plumbului, cuprului şi zincului*. Edit. tehnică, 1965, 297–299.
5. R. M. Nadkarni, C. E. Iolden, K. C. Bewles, H. E. Flanders, M. E. Wadsworth, *A Kinetic Study of Cooper Precipitation on Iron*. Part. I, Trans. of the Met. Soc. of AIME, 1967, **39**, 4, 581–85.
6. Fl. Oprea, D. Taloi, P. Moldovan, *Teoria proceselor metalurgice. Probleme*, 1971, 76–79.
7. * * * *Procedeu de recuperarea Cu din apele de mină diluate*. Mining Engineering, 1963, **15**, 9.
8. M. I. Alcaţev, *Ţementaţia medi na vibriruiuşcei jeleznoi plastine*, Ţvetnaia metallurghia Izv. V.U.Z. 1967, **6**, 28.
9. Episcoposion, I. A. Cacovschii, *Izucenie chinetichi ţementaţii medi i serebra metalliceschim jelezem iz sulfatnih rastvorov*. Ţvet. metallurghia, Izv. V.U.Z., 1966, *1*.
10. K. F. Levici, S. U. Mitrofanov, *O vlianie ionov hlora na scorosti ţementaţii i crupnosti ciastiţ ţementnoi medi*. Ţvet. metallî, 1970, **8**, 89–90.
11. Fl. Oprea, E. Ilimeru, T. Segărceanu, I. Vişa, *Metallurgia elementelor însoţitoare ale metalelor neferoase uzuale*. Edit. tehnică, 1968, 159.
12. S. S. Naboicenco, *O ghidrometallurghiceskoi pererabotke ţementnoi medi*. Ţvet. metallî, 1970, **7**, 23–27.

UN NOU TIP DE EPRUVETĂ PENTRU ÎNCERCAREA LA ÎNCOVOIERE STATICĂ A CUSĂTURILOR DIN ÎMBINĂRI SUDATE

L. BOLEANȚU

Una din cele mai răspîndite metode pentru determinarea sensibilității la rupere fragilă a metalului cusăturii într-o îmbinare sudată este proba de încovoiere statică cu epruvetă crestată în zona cusăturii.
În lucrare se analizează influența compresiunii de contact și a geometriei crestăturii asupra stării de tensiune din zona cu crestătură a epruvetei de încovoiere, scoțîndu-se în evidență unele deficiențe constatate la metoda existentă, propunîndu-se un nou tip de epruvetă, cu geometria crestăturii modificate. Realizîndu-se o stare omogenă de tensiune s-au asigurat condițiile necesare apariției fisurii în materialul neecruisat.

1. INTRODUCERE

Comportarea metalelor este strîns legată de posibilitatea apariției deformațiilor plastice la o anumită stare de tensiune, temperatură și viteză de solicitare. O explicare a mecanismului de deformare la materialele cristaline se dă în [1]. Din investigațiile lui Orowon [2] cu ajutorul razelor X a rezultat că chiar în cazul unor ruperi declarate „fragile" apar deformații plastice importante conchizînd că pentru a se produce o rupere cu deformații plastice este necesară apariția unei fisuri și propagarea acesteia.

Apariția unei fisuri poate fi provocată de împrejurări definite în [1], iar propagarea fisurii a fost explicată de Griffith [3], completat de Irwin [4] și Orowon [5], care au arătat că în balanța energetică a lui Griffith trebuie să intervină și lucrul mecanic necesar deformației plastice apărute. În lucrările [6] și [7] se arată că o anumită stare energetică critică este echivalentă cu o anumită stare de tensiune critică, caracteristică fiecărui material, la care se amorsează ruperea. Ca urmare, la aceeași temperatură și viteză de solicitare se poate realiza o trecere de la ruperea tenace la cea fragilă prin modificarea stării de tensiune.

Această concluzie mai poate fi fundamentată pe baza expresiei energiei de deformație

$$W = \frac{c}{(1-x)^2}, \qquad (1)$$

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 97–104, 1972

unde $c = \frac{f^2(\varepsilon_{comp})}{2E}$;

$x = 1 - \frac{\sigma_{comp}}{\sigma_1}$ este coeficientul de multiaxialitate, definit în funcție de teoria de rezistență acceptată [8] prin σ_{comp},

$\sigma_{comp} = f(\varepsilon_{comp})$ — o funcție de deformație specifică liniară ε_{comp}.

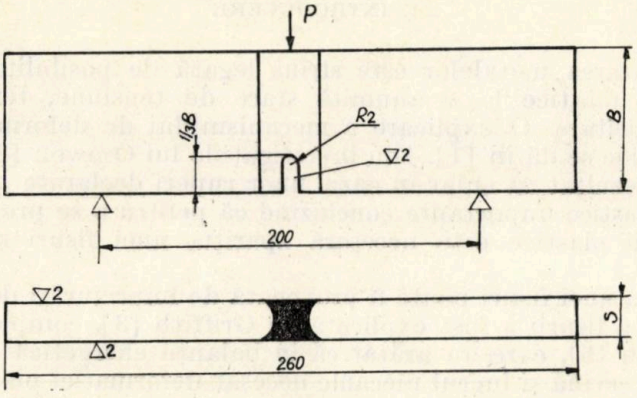
Se observă din relația (1) că prin creșterea lui x energia de deformație elastică crește rapid și tinde să provoace o rupere fragilă.

În tehnică se pune problema aprecierii comportării unui metal în condițiile de exploatare. Proprietățile alese drept criterii de apreciere a trecerii metalului de la comportarea tenace la cea fragilă se prezintă în lucrarea [9], sub două grupe : unele legate de apariția fisurii, iar altele de propagarea fisurii.

Una din încercările prin care se caracterizează comportarea materialului din aceste puncte de vedere este și proba de încovoiere cu forță tăietoare, la solicitări cu viteză foarte mică sau la încărcare statică.

2. ÎNCERCAREA LA ÎNCOVOIERE STATICĂ

Una din metodele cele mai răspîndite pentru determinarea sensibilității la rupere fragilă a metalului cusăturii într-o îmbinare sudată este proba de încovoiere statică cu epruvetă crestată în zona cusăturii (fig. 1).



B mm	60	90	120
S mm	10 ÷ 15	16 ÷ 32	33 ÷ 35

Fig. 1. — Forma și dimensiunile epruvetei pentru încercarea la încovoiere statică a materialului cusăturii.

În lucrare se analizează influența compresiunii de contact și a geometriei crestăturii asupra stării de tensiune din zona cu crestătură a epruvetei de încovoiere, scoțîndu-se în evidență unele deficiențe constatate la metoda existentă, propunîndu-se un nou tip de epruvetă, cu geometria crestăturii modificată.

Încercarea metalului cusăturii la rupere prin încovoiere statică este recomandată pentru aprecierea fragilității îmbinărilor sudate în special în construcțiile navale. Deoarece în acest domeniu de exploatare există condiții grele de solicitare și temperatură, iar construcției i se cere o siguranță mare, se pune la baza determinării comportării materialului cusăturii, temperatura de tranziție de rupere T_{rup}. Criteriul ales la determinarea acestei temperaturi este raportul B, exprimat în procente

$$B\% = \frac{A_f}{A_0} 100\%,$$

unde : A_f este aria secțiunii de rupere prezentînd caracter fibros ;

A_0 — aria totală a secțiunii de rupere.

Temperatura critică se definește ca fiind acea valoare minimă $T = 30°C$ a temperaturii pentru care $B = 65\%$. Se mai indică o condiție suplimentară : $B \geqslant 30\%$ la $t = +20°C$. Schița și dimensiunile epruvetei sînt date în figura 1, iar în figura 2 se arată dispozitivul de încercare.

La încercarea, după aceste prescripții, a unui însemnat număr de epruvete s-au observat mai multe fenomene secundare care influențează nefavorabil precizia, reproductibilitatea și în general tehnica de încercare. Acestea sînt :

a) Deformații plastice importante la baza crestăturii, înaintea apariției fisurii, fapt care se datorează existenței unei zone relativ întinse, cu o

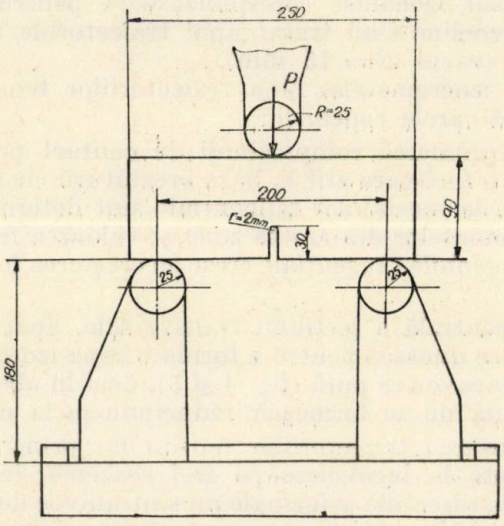


Fig. 2. — Dispozitiv de încovoiere cu epruveta montată.

stare de tensiune de forfecare. Datorită acestei deformații plastice importante se produce o modificare a stării inițiale de tensiune din concentrator, iar apariția și propagarea fisurii se va produce într-un material ecruisat, deci cu caracteristici mecanice diferite de ale materialului inițial.

b) Deformații plastice mari datorită compresiunii locale în zona aplicării forței de încovoiere, care se presupune că va influența de asemenea comportarea materialului.

c) Ruperea completă a epruvetei nu este posibilă pe dispozitiv din cauza deformației sale mari, iar ruperea ulterioară s-a constatat că produce o secțiune cu aspect diferit de ruperea ductilă sau casantă.

d) Este de prevăzut că datorită deformațiilor plastice și a ecruisării materialului, descrise la punctele *a* și *b*, sensibilitatea procedeului de investigare descris, la variația temperaturii, să fie redusă, iar zona temperaturii de tranziție să fie largă.

3. STUDIUL STĂRII DE TENSIUNE ÎN CRESTĂTURA PROBEI

În vederea explicării deficiențelor constatate, pentru a le remedia, a fost necesar un studiu asupra stării de tensiune în zona de rupere a epruvetelor. Acest studiu se impune cu atît mai mult cu cît în această secțiune apare o solicitare de încovoiere și una de compresiune de contact.

Studiul s-a efectuat pe epruvete din Araldit respectiv Plexiglas examinîndu-se efectul razei R a rolei de apăsare (fig. 2), mărime hotărîtoare în starea triaxială de tensiune ce se produce în zona de contact dintre cele două corpuri în interacțiune.

S-au aplicat role avînd raza $R = 4$; 15; 25 mm.

În figurile 3 *a*, *b*, *c* sînt redate izocromatele pentru un caz, iar în figura 4 s-au trasat izoclinele corespunzătoare pentru intervale de 5°. Pe baza acestor izocline s-au trasat apoi traiectoriile tensiunilor principale, în figura 5 (cazul $R = 15$ mm).

Din analiza izocromatelor și a traiectoriilor tensiunilor principale se pot trage următoarele concluzii:

a) Prin suprapunerea compresiunii de contact peste solicitarea de încovoiere rezultă o forfecare atît la baza crestăturii cît și în zona compresiunii locale. Valorile tensiunilor tangențiale sînt determinate de numărul de ordine al izocromatelor din aceste zone și valoarea franjei determinată prin etalonare. Tensiunile tangențiale cresc cu creșterea forței P de încărcare a epruvetei.

b) În zona centrală a secțiunii transversale, apar două puncte izotrope care tind să se unească pentru a forma o zonă izotropă (fig. 3 *a*, *b*, *c*). La solicitarea de încovoiere pură (fig. 4 și 5), deci în absența compresiunii locale, această zonă nu se formează reducîndu-se la un punct singular.

Din reprezentarea traiectoriilor tensiunilor principale rezultă că la epruvetele solicitate la încovoiere pe trei reazeme, în zona centrală a secțiunii încrestate, direcțiile principale nu sînt univoc determinate, ceea ce confirmă că în această zonă $\sigma_1 = \sigma_2$ și deci $\tau_{max} = 0$.

La încovoierea pură această zonă se reduce la un punct singular pozitiv.

c) Configurația izoclinelor deci și a traiectoriilor tensiunilor principale, nemodificîndu-se cu intensitatea solicitării rezultă că odată cu creșterea încărcării variază doar mărimea tensiunii tangențiale maxime, modul de repartiție rămînînd constant în secțiunea transversală.

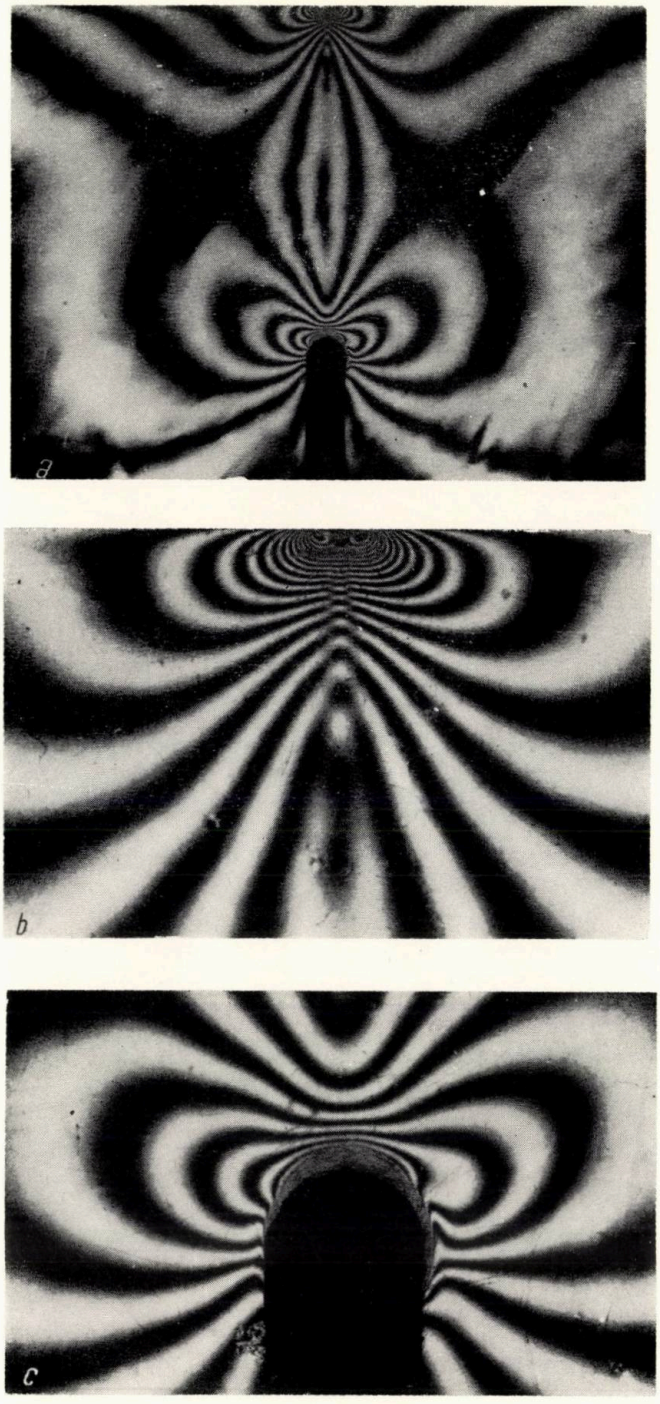


Fig. 3. *a* — Izocromatele pentru epruveta uzuală.
$R = 15$ mm; $P = 10$ daN; $M_i = 181$ daNcm
b — Detaliu în zona de contact.
c — Detaliu la baza crestăturii.

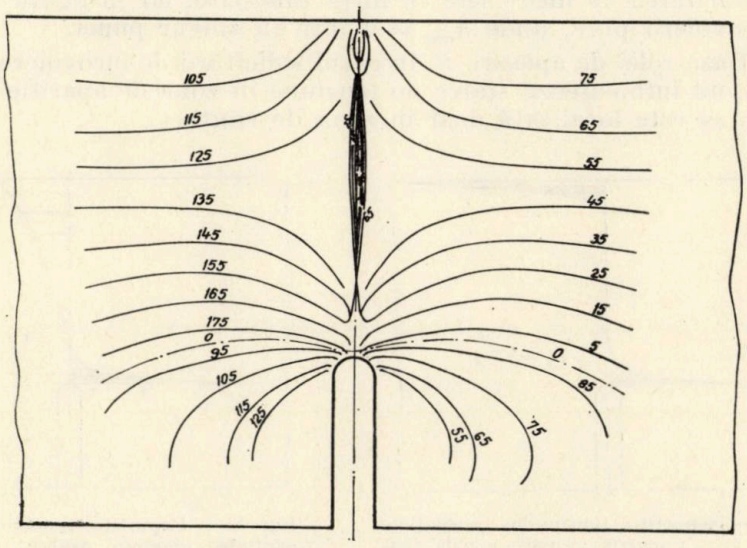


Fig. 4. — Izoclinele pentru epruveta uzuală apăsată de rola cu $R = 15$ mm.

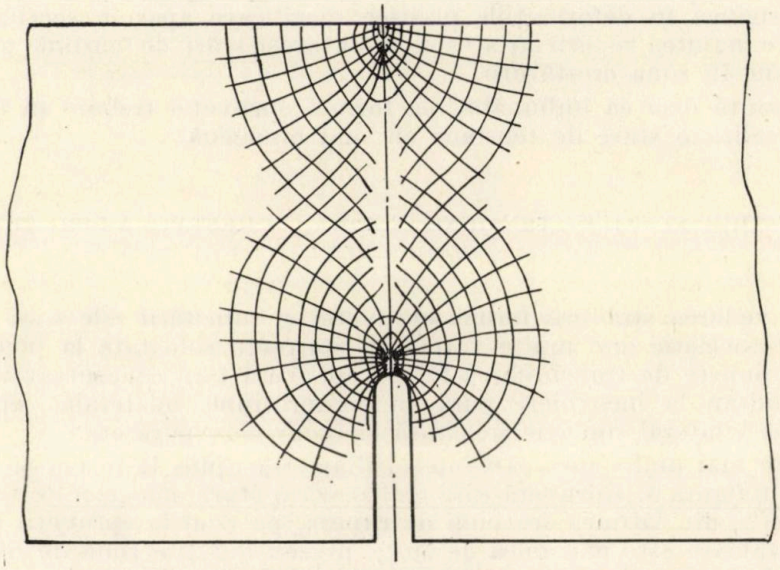


Fig. 5. — Traiectoriile tensiunilor principale pentru epruveta apăsată de rola cu $R = 15$ mm.

În figura 6 este reprezentată repartiția tensiunii tangențiale maxime pentru solicitarea de încovoiere cu forță tăietoare, iar în figura 7 pentru cazul încovoierii pure, unde $\tau_{max} = 0$ într-un singur punct.

d) Raza rolei de apăsare R, în cazul solicitării de încovoiere cu forță tăietoare, nu influențează starea de tensiune în zona de apariție a fisurii. Influența sa este localizată doar în zona de contact.

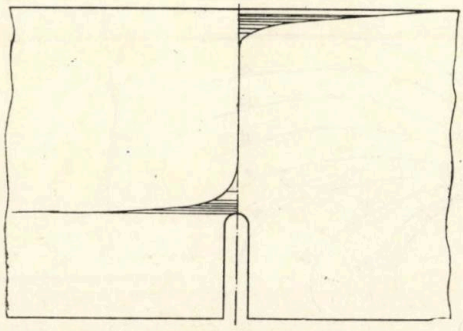


Fig. 6. — Repartiția tensiunilor tangențiale maxime (τ_{max}) pentru epruveta uzuală apăsată de rola cu $R = 15$ mm.

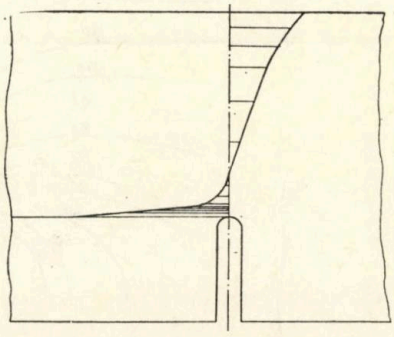


Fig. 7. — Repartiția tensiunilor tangențiale maxime pentru epruveta uzuală solicitată la încovoiere pură.

Pe baza acestor constatări, se poate conchide că toate deficiențele semnalate la încercarea de încovoiere statică pe epruvete cu crestături își au originea în deformațiile plastice mari care apar în secțiunea de încrestare înaintea ruperii iar acestea se datoresc stării de tensiune puternic neomogene în zona crestăturii.

Rezultă deci că îmbunătățirea formei epruvetei trebuie să înceapă prin a realiza o stare de tensiune cît mai omogenă.

4. STUDIUL STĂRII DE TENSIUNE ÎN ZONA ÎNCRESTATĂ A EPRUVETEI MODIFICATE

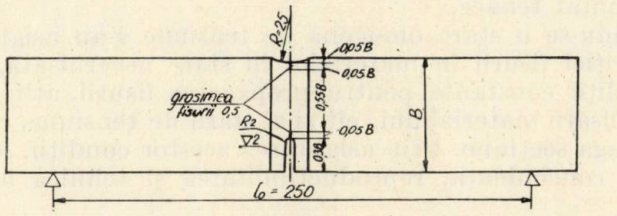
În vederea stabilirii formei epruvetei și solicitării sale s-au pus în studiul fotoelastic mai multe variante : epruvetă solicitată la încovoiere cu două puncte de transmiterea forței, epruvetă fără concentrator solicitată simultan la încovoiere pură cu compresiune bilaterală, epruvetă încrestată bilateral simetric solicitată la încovoiere pură etc.

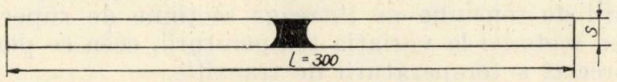
Prin mai multe încercări intermediare s-a ajuns la forma și dimensiunile din figura 8. Epruvetă care realizează o stare omogenă de tensiune pe cca 96% din lățimea secțiunii de rupere, pe cînd la epruveta inițială această valoare este mai mică de 50%, prezentînd și o zonă de discontinuitate. Izocromatele pentru epruvetă se văd în figurile 9 *a*, *b*, *c*, *d*.

Repartiția tensiunilor tangențiale maxime pentru epruveta cu geometria modificată va fi cea din figura 10.

Spre deosebire de epruveta actuală, unde zona cu $\tau_{max} \neq 0$ se extinde la baza crestăturii, respectiv la contactul cu rola de apăsare, pe o distanță

de cca 8 mm, la epruveta propusă această distanţă este doar de 0,6 mm şi prezintă un gradient foarte mare de tensiune. Faţă de faptul că tensiunea tangenţială critică este atinsă, la noua epruvetă, într-o zonă foarte mică, deformaţia plastică nu se va produce. Odată cu eliminarea acestor deformaţii plastice mari se elimină şi deficienţele semnalate.





B mm	60	80	100
S mm	10÷20	21÷30	31÷35

Obs. Diametrul rolelor de rezemare şi a celei de apăsare va fi D = 40 mm

Fig. 8. — Forma şi dimensiunile epruvetei noi.

4. CERCETĂRI PE EPRUVETE METALICE ÎN NOUA VARIANTĂ

Pentru a evidenţia îmbunătăţirile prevăzute prin studiul fotoelastic pentru noua formă a epruvetei s-au confecţionat 15 epruvete metalice, conform figurii 8. Sudura acestor epruvete a fost executată cu electrozi de tip EL44T (STAS 1225—64), realizînd o cusătură cît mai moale, deci condiţii prielnice pentru apariţia deformaţiilor plastice. Pentru cusături cu material mai puţin moale avantajele epruvetei propuse vor fi şi mai evidente.

Comparînd contracţia transversală medie $\Psi_1\%$ obţinută pe un număr de 28 epruvete de forma actuală, cu aceeaşi valoare medie pentru cele 15 epruvete realizate după noua formă $\Psi_2\%$ s-au găsit : $\Psi_1 = 20\%$ şi $\Psi_2 = 1{,}5\%$.

Pentru aceleaşi probe s-au obţinut îngroşări procentuale $U_1 = 23{,}5\ \%$ pentru epruveta veche şi $U_2 = 5{,}5\%$ pentru noua epruvetă.

Comparînd aspectul secţiunii de rupere pentru cele două tipuri de epruvete se constată că epruveta veche (fig. 11, *a*) prezintă un aspect neclar, greu de calificat, în zona de compresiune, în timp ce aspectul secţiunii de rupere pentru epruveta nouă (fig. 11, *b*) este clar şi în zona compresiunii locale. În consecinţă, utilizînd noua epruvetă, toate ruperile au prezentat aspecte concludente în comparaţie cu vechea epruvetă unde mai mult de 50% au prezentat aspecte ambigue şi deci evaluarea suprafeţei A_f se face cu aproximaţie.

5. CONCLUZII

Prin modificarea geometriei epruvetei folosită la încercarea de încovoiere statică a materialului cusăturii s-a eliminat deformația plastică premergătoare ruperii, practic complet, la materiale cu o comportare mai fragilă și s-a redus la valori minime în cazul unor materiale cu o comportare pronunțat tenace.

Realizîndu-se o stare omogenă de tensiune s-au asigurat condițiile necesare apariției fisurii în materialul în stare neecruisată, realizîndu-se totodată condiții constante pentru propagarea fisurii, atît din punct de vedere al ecruisării materialului, cît și al stării de tensiune, care este omogenă pe întreaga secțiune. Prin asigurarea acestor condiții, se vor îmbunătăți precizia, concludența, reproductibilitatea și tehnica de încercare a metodei.

Se presupune că, datorită eliminării deformațiilor plastice și a uniformizării stării de tensiune pe întreaga secțiune de rupere, se mărește și sensibilitatea metodei la variația temperaturii, ceea ce permite o determinare mai precisă a temperaturii de tranziție.

BIBLIOGRAFIE

1. M. I. Manjoine, *Fracture at Elevated Temperatures.* Fracture of Engineering Materials ASM 1959, 74.
2. E. Orowan, Transactions Inst. Engrs. Shipbuild Scotland 1945, 65.
3. G. I. Taylor, A. A. Griffith, Proceedings, Inst. Mech. Engrs. 1917, 775—809.
4. G. R. Irwin, *Fracture Dinamics,* Fracturing of Metals. ASM Cleveland, 1948, 147—168.
5. E. Orowan, *Energy Criteria of Fracture* Welding Research Supplement, **20**, 1955, 157.
6. G. R. Irwin, *Onset of Fast Crack propagation in High Strength Steel and Aluminium Alloys* — Proceedings 1955. Sagamore Conference on Ordnance Mat. vol. II.
7. G. R. Irwin, *Analysis of Stresses and Strains near the End of a Crack,* Journal of Applied Mechanics, **24**, 1957, 361.
8. A. Kochendörfer, A. Schurenkämper, *Spannungszustand und Mehrachsigkeitszahlen in gekerbten Zugund Biegeproben bei elastischer Beanspruchung.* Archiv f. Eisenhüttenwesen, 10.Okt. 1961.
9. R. D. Stout, *Engineering Aspects of Evaluating Notch Toughness,* Fracture of Engineering Materials ASM, 1959, 19.

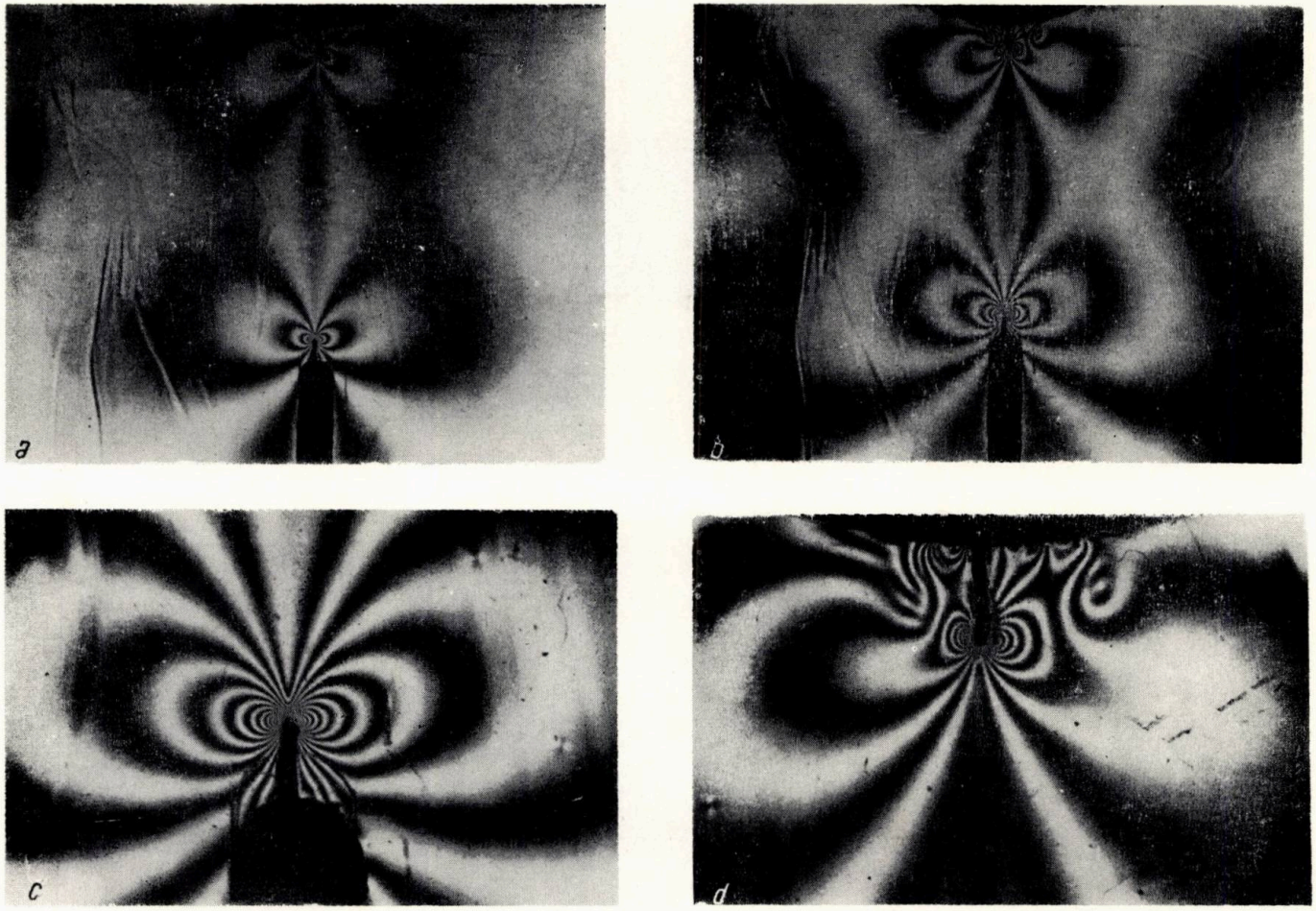


Fig. 9 — Izocromatele pentru noua epruvetă, solicitată la încovoiere cu forță tăietoare.

a) pentru $P = 2$ daN ; $M_i = 48{,}1$ daNcm ; *b*) pentru $P = 4$ daN ; $M_i = 96{,}2$ daNcm ; *c*) detaliu pentru 7*b* la baza crestăturii ; *d*) detaliu pentru 7*b* în zona compresiunii.

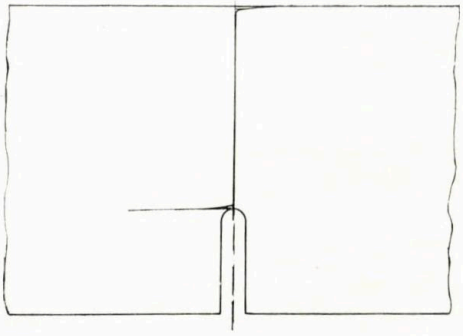
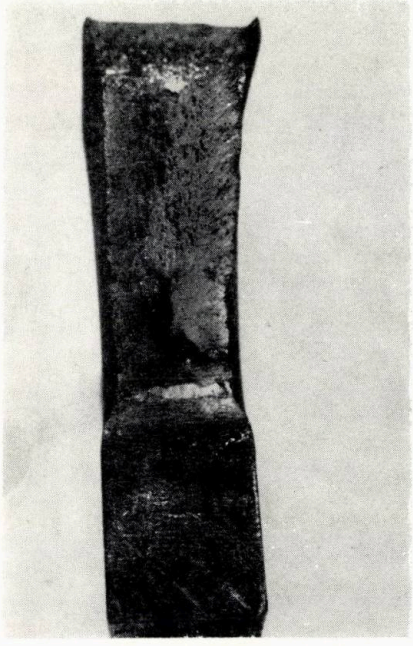
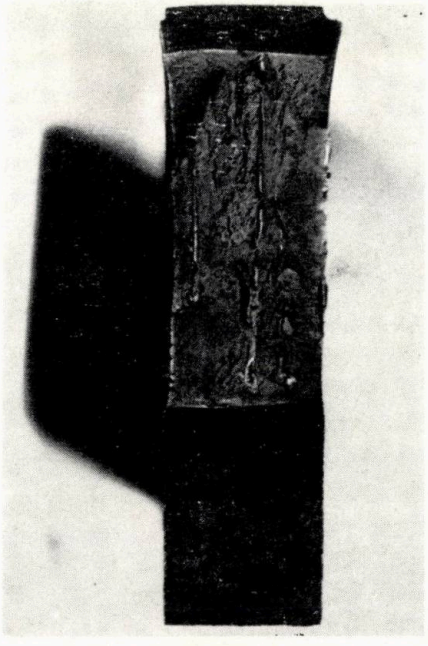


Fig. 10 — Repartiția tensiunilor tangențiale maxime pentru epruveta cu geometria modificată.



a

Fig. 11 *a*. Secțiunea de rupere a epruvetei uzuale;



b

b. Secțiunea de rupere a epruvetei propuse.

INFLUENȚA COMPOZIȚIEI CHIMICE ASUPRA TENDINȚEI SPRE FISURARE LA CALD A METALULUI DEPUS

DOINA ȚEPENEAG
Centrul de sudură și încercări la oboseală Timișoara

ION DOBROTĂ
„Industria Sîrmei" Cîmpia Turzii

În lucrare se urmărește influența sulfului și cuprului din metalul depus asupra tendinței spre fisurare la cald.
Influența sulfului s-a urmărit prin încercarea de deformare cu viteză constantă a unor epruvete atît în aer cît și în mediu protector (argon). Epruvetele s-au prelevat din metal depus cu 4 sorturi de electrozi experimentali avînd diferite concentrații de sulfură de fier în înveliș. Pentru fiecare sort de electrozi experimentali s-au calculat regresii : deformația $\delta = f$ (temperatura ϑ) pentru epruvetele fisurate și pentru epruvetele nefisurate.
Influența cuprului asupra tendinței spre fisurare la cald a metalului depus s-a studiat aplicînd metode statistice de testare a semnificației tratamentelor asupra unor rezultate experimentale obținute prin metoda MUREX.

1. Din mulțimea factorilor care afectează apariția fisurilor la cald în metalul depus prin sudare, compoziția chimică are o deosebită importanță. Pe de-o parte există elemente care se introduc în baia de sudură în scopul influențării structurii de cristalizare, iar pe de altă parte există elemente a căror prezență este nedorită, din cauză că determină la marginea grăunților pelicule lichide sau semilichide și deci accentuează pericolul fisurării la cald.

Ca element cu acțiune favorabilă se poate aminti niobiul care introdus în oțelurile austenitice crom-nichel în proporție de 10 : 1 față de carbon (0,1...0,3% C și 1...3% Nb) formează carbura de niobiu. Precipitarea acestei carburi din soluția lichidă, duce la formarea unor centre suplimentare de cristalizare și prin aceasta structura cusăturii devine fină.

Fisurarea la cald este mult influențată de prezența elementelor care, împreună cu aliajul de bază, formează eutectici și compuși chimici cu temperatură de topire scăzută. În cazul fierului un exemplu îl constituie sulful. Acești eutectici și compuși chimici se grupează în structurile intergranulare, coborînd temperatura de solidificare a acestora. Prin aceasta se mărește intervalul efectiv de cristalizare și crește tendința spre fisurare la cald.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 105—112, 1972

Diminuarea acțiunii elementelor dăunătoare din punctul de vedere al fisurării la cald, se face prin adăugarea altor elemente capabile să realizeze aceasta. De exemplu, acțiunea sulfului este combătută cu ajutorul manganului. Manganul formează cu sulful sulfura de mangan MnS care se topește abia la 1610°C și care se separă încă din topitură sub formă de cristale primare. În cele mai multe cazuri, cristalele de MnS sînt însă coagulate sub influența tensiunii superficiale, formîndu-se picături mici rotunde care sînt distribuite neregulat în masa oțelului și sînt mult mai puțin periculoase decît sulfura de fier care se distribuie sub formă de rețea la marginea grăunților [1].

În lucrare se prezintă influența sulfului și cuprului asupra tendinței spre fisurare la cald a metalului depus.

2. În scopul urmăririi variației tendinței spre fisurare la cald cu creșterea conținutului de sulf în metalul depus, s-au realizat patru sorturi de electrozi experimentali.

Pentru realizarea acestora, s-a luat ca bază electrodul titanic cu conținut mediu de rutil, EL 44 T. Utilizarea sa în scopul propus a fost determinată de faptul că aciditatea ridicată a zgurii rezultate nu favorizează desulfurarea și defosforarea băii. Din această cauză cusătura obținută este sensibil influențată de modificarea conținutului de sulf și fosfor atît din sîrma electrodului cît și din înveliș. Prin dozarea unor conținuturi variabile de sulfură de fier în înveliș, s-a putut realiza o variere sensibilă a conținutului de sulf în metalul depus. Compoziția chimică a metalelor depuse cu cele 4 sorturi de electrozi experimentali este prezentată în tabela 1.

Tabela 1

Notație sort	Compoziție chimică %			
	C	Mn	S	P
SF 1	0,09	0,46	0,051	0,030
SF 2	0,07	0,51	0,100	0,041
SF 3	0,08	0,46	0,118	0,036
SF 4	0,07	0,40	0,181	0,030

Cu fiecare din sorturile de electrozi obținuți, s-au realizat două calupuri prin depuneri în straturi succesive, din care apoi s-au prelevat epruvete pentru încercare. Prelevarea epruvetelor din calupurile depuse cu electrozii SF 4, a fost imposibilă din cauza numărului foarte mare de pori.

Acțiunea de catalizator a sulfului în reacțiile ce se petrec în baia de sudură care are ca urmare accelerarea formării bulelor de gaz, a limitat superior posibilitatea de mărire a concentrației acestui element în metalul depus.

Epruvetele astfel realizate se încearcă după o metodă care constă în principiu din : epruveta se prinde între fălcile mașinii de încercare, după care se declanșează sistemul de încălzire și se măsoară temperatura. La o valoare dinainte stabilită a temperaturii se declanșează sistemul de tracționare, dînd simultan și automat comandă pentru oprirea încălzirii.

Deformarea se realizează cu viteză constantă, timpul de deformare fiind riguros fixat în prealabil. În urma experimentărilor s-a determinat ca optimă viteza de deformare de 0,615 mm/s.

La fiecare temperatură de încercare, ϑ, se măsoară deformația imprimată epruvetei, δ.

Alegîndu-se mai multe nivele pentru timpul de deformare, în urma încercării se obțin un lot de epruvete fisurate și un lot de epruvete nefisurate. Se trasează dependența $\delta = f(\vartheta)$ atît pentru epruvetele fisurate cît și pentru cele nefisurate.

Pentru fiecare lot de electrozi experimentali s-au calculat expresiile curbelor $\delta = f(\vartheta)$ prin metoda polinoamelor ortogonale.

Urmărirea influenței conținutului de sulf metalul depus asupra tendinței spre fisurare la cald, s-a făcut în două variante :

— prin deformare cu viteză constantă a epruvetelor în mediu necontrolat (aer) ;

— prin deformare cu viteză constantă a epruvetelor în mediu controlat (argon).

În tabela 2 sînt prezentate regresiile neliniare calculate pentru fiecare sort de electrozi încercați în care s-a notat variabila δ cu Y și variabila ϑ cu X. Se observă că pentru fiecare sort de electrozi s-au calculat două regresii : regresia estimată pentru epruvetele fisurate, notată cu $\hat{Y}_f$ și regresia estimată pentru epruvetele nefisurate, notată cu $\hat{Y}_n$.

Tabela 2

Mediu de încercare	Sort electrod	Regresii neliniare	R^2
Aer	SF 1	$\hat{Y}_f = 4{,}90 - 0{,}28X + 0{,}594X^2 - 0{,}117X^3$	0,89517
		$\hat{Y}_n = 3{,}87 - 0{,}21X + 0{,}60X^2 - 0{,}127X^3$	0,79949
	SF 2	$\hat{Y}_f = 1{,}31 + 2{,}56X - 1{,}23X^2 + 0{,}153X^3$	0,88050
		$\hat{Y}_n = 2{,}936 - 1{,}748X + 0{,}465X^2 - 0{,}04X^3$	0,92361
	SF 3	$\hat{Y}_f = 0{,}77 + 0{,}038X - 0{,}0214X^2$	0,87560
		$\hat{Y}_n = 0{,}225 + 1{,}587X - 0{,}836X^2 + 0{,}119X^3$	0,78321
Argon	SF 1	$\hat{Y}_f = 13{,}74 - 12{,}07X + 4{,}621X^2 - 0{,}523X^3$	0,81200
		$\hat{Y}_n = 5{,}446 - 0{,}692X - 0{,}02X^2$	0,92345
	SF 2	$\hat{Y}_f = 5{,}144 - 5{,}886X + 2{,}223X^2 - 0{,}245X^3$	0,79112
		$\hat{Y}_n = 1{,}307 - 1{,}036X + 0{,}333X^2 - 0{,}0259X^3$	0,78364
	SF 3	$\hat{Y}_f = 2{,}156 + 6{,}615X - 2{,}649X^2 + 0{,}286X^3$	0,81304
		$\hat{Y}_n = -2{,}265 + 6{,}26X - 2{,}845X^2 + 0{,}363X^3$	0,85631

În tabela 2 la rubrica notată cu R^2 este dată valoarea coeficientului de corelație, care pentru o regresie indică intensitatea legăturii între cele două variabile X și Y [2]. Cu cît valoarea lui R^2 este mai apropiată

de 1 cu atît regresia stabilită exprimă în mai mare măsură corelația dintre X și Y. Se observă că pentru toate regresiile calculate și prezentate în tabela 2, valoarea coeficientului de corelație este mai mare decît 0,75 ceea ce atestă corectitudinea calculului efectuat.

Curbele calculate și prezentate în tabela 2 sînt reprezentate grafic în figurile 1—6.

Din analiza acestor figuri se observă că cele două curbe calculate pentru fiecare sort de electrozi: $\hat{Y}_f = f(X)$ și $\hat{Y}_n = f(X)$ delimitează în sistemul de coordonate (X, Y) trei domenii:

— domeniul situat între cele două curbe, este un domeniu de incertitudine;

— domeniul din stînga curbei $\hat{Y}_n = f(X)$ în care cu siguranță nu se produc fisuri;

— domeniul din dreapta curbei $\hat{Y}_f = f(X)$ în care cu siguranță se produc fisuri.

Poziția relativă a celor trei domenii caracterizează tendința spre fisurare la cald a electrozilor analizați.

În figurile 7 și 8 sînt reprezentate regresiile neliniare corespunzătoare epruvetelor nefisurate prelevate din cele trei sorturi analizate și încercate în aer, respectiv în argon.

În ambele situații, cea mai redusă tendință spre fisurare la cald o prezintă metalul depus cu electrodul SF 1, care are și cel mai scăzut conținut de sulf.

Pentru aceleași sorturi experimentale de electrozi s-a testat ipoteza că nu există diferențe semnificative între rezultatele obținute la încercarea în aer și la încercarea în argon. Cu un risc de 5%, ipoteza a fost acceptată. Mediul de încercare nu are deci influență semnificativă asupra tendinței spre fisurare la cald a metalului depus încercat.

3. Întrucît problema influenței cuprului asupra tendinței spre fisurare la cald a metalului depus, este în literatura de specialitate mult controversată [3], [4], [5], s-au făcut o serie de experimentări [6] care au avut drept scop testarea ipotezei conform căreia cuprul nu ar avea influență semnificativă asupra fisurării la cald a metalului depus.

Cu metoda MUREX, s-a urmărit aprecierea tendinței spre fisurare la cald a metalului depus în 3 variante:

I — cu electrozi Philips 36 S, Ø 4 mm, cu conținut diferit de cupru în înveliș;

II — cu sîrmă cu conținut diferit de cupru, Ø 1,2 mm, în mediu de CO_2;

III — cu sîrmă cu conținut diferit de cupru, Ø 0,8 mm, în mediu de CO_2.

De specificat, că drept criteriu de apreciere a tendinței spre fisurare la cald, metoda MUREX [6] folosește lungimea fisurii din cordonul de probă, exprimată în procente din lungimea cordonului.

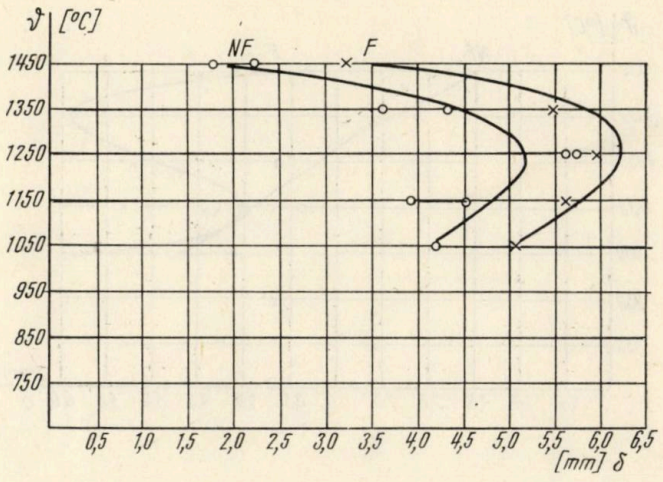


Fig. 1. — Curbele $\delta = f(\vartheta)$ pentru epruvetele prelevate din metalul depus cu electrozii SF1, încercate în aer.

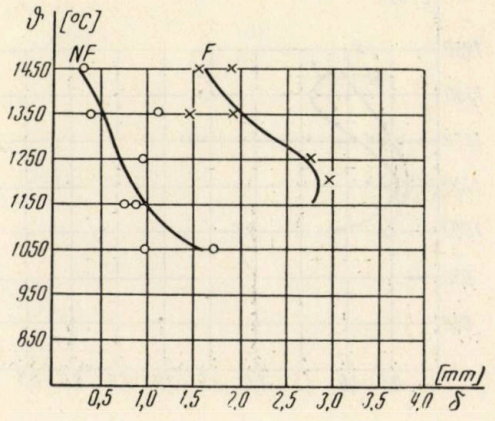


Fig. 2. — Curbele $\delta = f(\vartheta)$ pentru epruvetele prelevate din metalul depus cu electrozii SF2, încercate în aer.

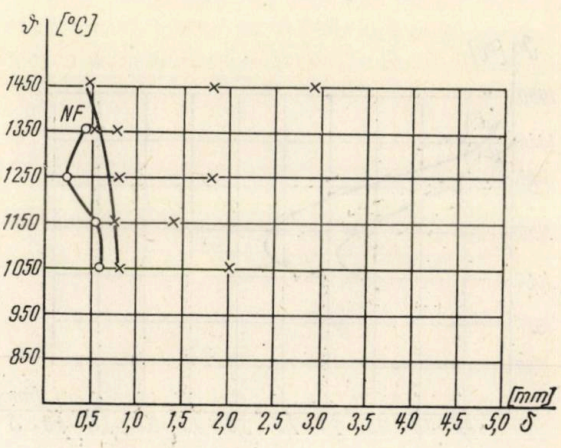


Fig. 3. — Curbele $\delta = f(\vartheta)$ pentru epruvetele prelevate din metalul depus cu electrozii SF3, încercate în aer.

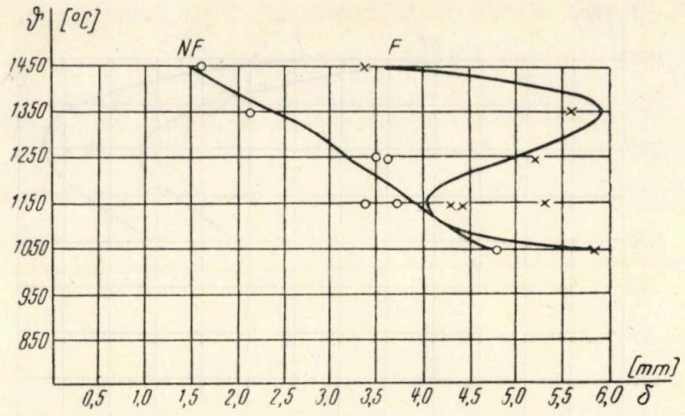


Fig. 4. — Curbele $\delta = f(\vartheta)$ pentru epruvetele prelevate din metalul depus cu electrozii SF1, încercate în argon.

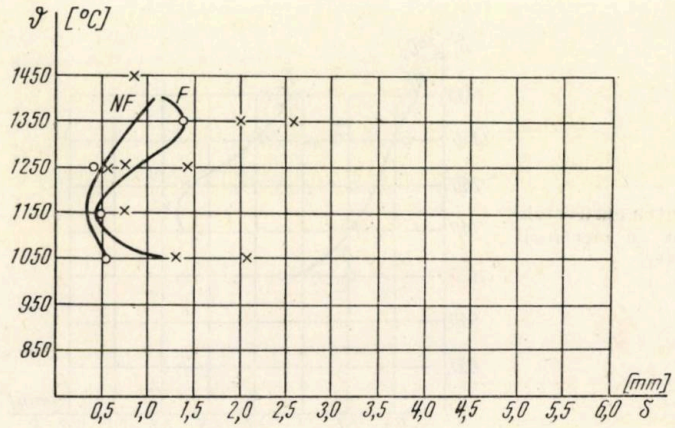


Fig. 5. — Curbele $\delta = f(\vartheta)$ pentru epruvetele prelevate din metalul depus cu electrozii SF2, încercate în argon.

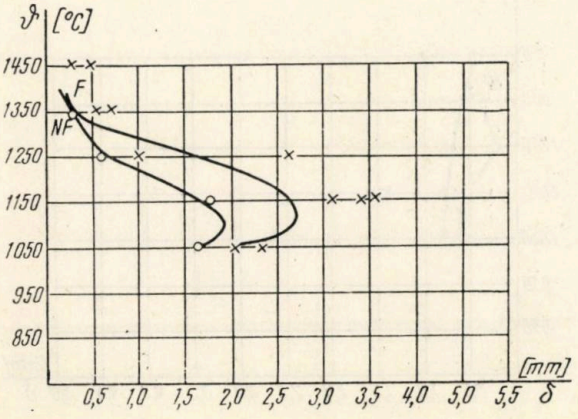


Fig. 6. — Curbele $\delta = f(\vartheta)$ pentru epruvetele prelevate din metalul depus cu electrozii SF3, încercate în argon.

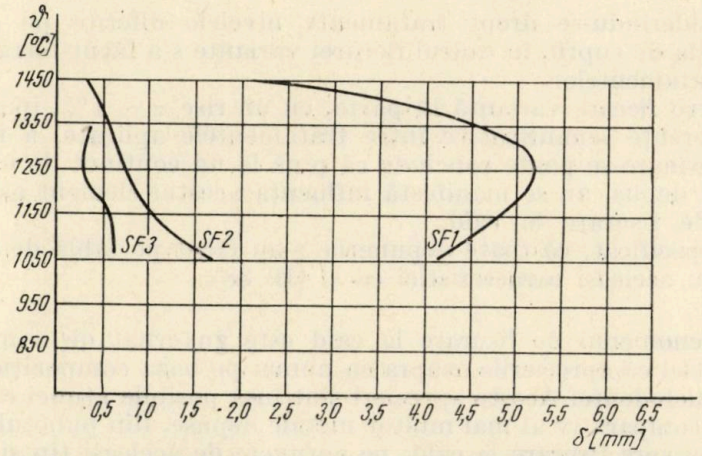


Fig. 7. — Curbele $\delta = f(\vartheta)$ pentru epruvetele nefisurate prelevate din metalul depus cu electrozii experimentali și încercate în aer.

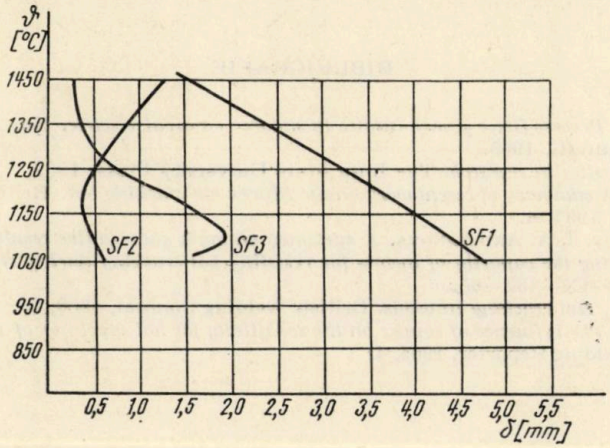


Fig. 8. — Curbele $\delta = f(\vartheta)$ pentru epruvetele nefisurate prelevate din metalul depus cu electrozii experimentali și în argon.

Rezultatele experimentale obținute sînt prezentate în tabela 3.

Tabela 3

Varianta	%Cu în metal dep.	Lungimea fisurii %				
I	0,07	42	47	35	—	—
	0,18	31	40	35	—	—
	0,29	30	30	38	—	—
	0,39	21	35	35	—	—
	0,50	37	46	38	—	—
II	0,30	66	19	70	62	63
	0,07	97	82	13	75	40
III	0,63	25	50	39	48	50
	0,08	20	49	22	32	38

Considerîndu-se drept tratamente nivelele diferite pe care le ia concentrația de cupru, în cadrul fiecărei variante s-a făcut testarea semnificației tratamentelor.

Pentru fiecare variantă în parte, cu un risc $\alpha = 1\%$, ipoteza că nu există diferențe semnificative între tratamentele aplicate, a fost acceptată. Ca urmare se poate conclude că pînă la un conținut de 0,6% cupru în metalul depus, nu se manifestă influența acestui element asupra fenomenului de fisurare la cald.

De specificat, că toate depunerile s-au făcut pe tablă de oțel moale QM 37 (cu aceleași caracteristici ca și OL 38).

4. Fenomenul de fisurare la cald este guvernat de o mulțime de factori, astfel că aprecierile asupra sa numai pe baza compoziției chimice, nu sînt concludente. Aceste aprecieri sînt însă posibile atunci cînd se face un studiu comparativ al mai multor metale depuse, din punctul de vedere al tendinței spre fisurare la cald, pe epruvete de aceleași tip și la care se impun aceleași restricții în selectarea factorilor ce guvernează fenomenul.

BIBLIOGRAFIE

1. T. SĂLĂGEAN, *Procese fizice și metalurgice la sudarea cu arcul electric.* Ed. Academiei R.S.R., București, 1965.
2. B. OSTLE, *Statistics in research.* The Iowa State University Press, 1969.
3. P. W. JONES, *A summary of recent work on the Murex hot cracking test.* British Welding Journal, 1957, 4.
4. N. N. PROHOROV, Î. A. ARUTIUNOVA, *A specimen giving a quantitative results for use in determining the capacity of metals for resisting hot cracking during crystallization.* Doc. IIS—IX—482—65.
5. I. C. BORLAND, *Hot cracking in welds.* British Welding Journal, 1960, 9.
6. K. TER HAAR, *The influence of copper on the sensitivity for hot cracking of weld metal.* Philips Welding Reporter, 1965, 4.

N. Geru, D. Chircă, M. Ursache

CERCETĂRI PRIVIND SUBSTRUCTURA FIERULUI ŞI A UNOR ALIAJE PE BAZĂ DE FIER TRATATE TERMIC

Sînt prezentate rezultatele studiului roentgenostructural asupra substructurii fierului şi a unor aliaje pe bază de fier tratate termic. Se arată că elementele de aliere produc o creştere a capacităţii de subrăcire a fazei, influenţînd puternic substructura martensitei în sensul că micşorează dimensiunile blocurilor de dispersie coerentă concomitent cu mărirea deformaţiilor de ordinul doi şi densităţilor în dislocaţii, acest efect fiind mult amplificat în cazul elementelor cu solubilitate limitată în fier cum ar fi carbonul. Prezenţa altor elemente ca nichel, crom, molibden alături de carbon duce la creşterea stabilităţii acestor structuri.

Mai departe se arată că mărimea temperaturii şi a duratei de încălzire pentru austenitizare acţionează în cazul soluţiilor solide pe bază de fier în direcţia micşorării dimensiunilor blocurilor în mozaic şi creşterii deformaţiilor de ordinul doi şi a densităţii în dislocaţii.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 3—8, 1972

N. Drăgan, M. Costescu, Minodora Iacob, P. Iancu

CERCETĂRI PRIVIND STABILIREA COMPOZIŢIEI CHIMICE ŞI A REGIMULUI OPTIM DE TRATAMENT TERMIC PENTRU OŢELURILE DE CONSTRUCŢIE ALIATE CU AZOT ŞI VANADIU

În cadrul lucrării se cercetează influenţa compoziţiei chimice, exprimată prin conţinutul de carbon echivalent asupra caracteristicilor mecanice şi, respectiv, comportării în exploatare a oţelurilor de construcţie aliate cu azot şi vanadiu.

Pe baza rezultatelor obţinute se stabilesc limitele de compoziţie chimică care asigură caracteristici mecanice corespunzătoare.

Lucrarea mai conţine cercetări cu privire la influenţa parametrilor tehnologici ai tratamentului termic de normalizare asupra valorilor caracteristicilor mecanice ale oţelurilor de construcţie aliate cu azot şi vanadiu cu diferite conţinuturi în carbon echivalent.

În urma acestor cercetări se stabilesc parametrii optimi ai tratamentului termic de normalizare pentru clasele de oţeluri studiate.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 9—22, 1972

C. Rizescu

CU PRIVIRE LA DETERMINAREA PARAMETRILOR DE INTERACŢIUNE DE ORDINUL II AI AZOTULUI ÎN SISTEME METALICE PLURICOMPONENTE

În lucrare este prezentată metoda teoretică şi experimentală de determinare a parametrilor de interacţiune de ordinul II din dezvoltarea în serie Taylor a logaritmului coeficientului de activitate a azotului. Se utilizează drept stare de referinţă o soluţie infinit diluată de azot într-o topitură Fe—Cr—Ni cu 24% Cr şi 12% Ni şi în consecinţă parametrii de interacţiune la raport constant al componenţilor iniţiali.

Tehnica de lucru folosită se bazează pe metoda Sievert. Sînt prezentate valorile experimentale ale parametrilor de interacţiune de ordinul II determinaţi pentru sisteme metalice pluricomponente cu grad ridicat de aliere.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 23—32, 1972

Martha Sălcudean, Minel Costescu

STUDIUL PRIN MODELAREA MATEMATICĂ A FENOMENULUI DE SOLIDIFICARE ŞI RĂCIRE AL UNUI LINGOU DE OŢEL DE 17 TONE

Se prezintă un model matematic de studiu al solidificării, răcirii şi încălzirii unui lingou de oţel de 17 tone.

Se realizează o integrare numerică a ecuaţiei transmisiei de căldură în mediul bifazic al lingoului şi în lingotieră.

Se prezintă variaţia temperaturii în cîteva puncte caracteristice ale lingoului precum şi evoluţia conţinutului de căldură, date necesare în vederea stabilirii fluxului tehnologic de solidificare, răcire şi încălzire a lingoului.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 33—45, 1972

E. Cazimirovici, V. K. Belosevici

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA DIFERIȚILOR FACTORI ASUPRA FORȚEI SPECIFICE DE FRECARE LA LAMINAREA LA RECE CU VITEZE RIDICATE

În lucrare se prezintă o metodă originală de calcul a forței specifice de frecare și a influenței pe care o are asupra acesteia, viteza de laminare, viteza de deformație, temperatura și deformația elastică a benzii în cazul laminării la rece cu viteze ridicate.

Folosindu-se valorile forței specifice de frecare și a coeficientului de frecare, determinate prin calcul pe baza metodei propuse și a datelor experimentale, s-a studiat variația acestor două caracteristici ale condițiilor de frecare din zona de deformare în funcție de unii din parametrii procesului de laminare la rece.

În final, din concluziile privind modul de variație a forței specifice și a coeficientului de frecare, la laminarea la rece cu viteze ridicate, în funcție de viteza de laminare, viteza de deformație, presiunea specifică și ungere, se desprinde stabilitatea mult mai mare a valorilor forței specifice de frecare în comparație cu valorile coeficientului de frecare și oportunitatea folosirii acestora pentru aprecierea condițiilor de frecare din focarul de deformare și a efectivității diferitelor unsori tehnologice în timpul laminării.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 47—61, 1972

Fl. Oprea, P. Moldovan

ECHILIBRUL INTERFAZIC METAL-ZGURĂ ÎN PROCESUL DE INTENSIFICARE A RAFINĂRII OXIDANTE A CUPRULUI

Lucrarea abordează problema echilibrului în topituri complexe $Cu-Pb-O-SiO_2$ și $Cu-Fe-O-SiO_2$ la 1200°C, în procesul rafinării termice a cuprului de convertizor.

Cercetările experimentale întreprinse de autori corelate cu datele termodinamice corespunzătoare au condus la exprimarea cantitativă a conținutului rezidual de impurități în cupru:

$$\log x_{Fe} = 6{,}347 + 1{,}259 \log T - \frac{37\,321}{T} - \log \% \,[O]\,Cu$$

și

$$\log x_{Pb} = 40{,}45 - 15{,}5 \log T - \frac{75\,404}{T} - \log \% \,[O]\,Cu$$

Calculele efectuate pe baza acestor relații indică o intensificare reală a procesului de îndepărtare a Fe și Pb din cuprul de convertizor, în prezența silicei obținîndu-se astfel în condiții industriale un cupru rafinat de calitate superioară.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 63—69, 1972

Petru Moldovan

CORELAȚIA DINTRE PARAMETRII TERMODINAMICI WAGNER ȘI COEFICIENȚII DE INTERDIFUZIE PENTRU SOLUȚII METALICE LICHIDE PE TIPUL Pb—i—j

În lucrare se determină coeficienții de interdifuzie și rapoartele $\frac{D_{ij}}{D_{ii}}$, $\frac{D_{ji}}{D_{jj}}$ la 500°C din datele termodinamice pentru sistemele ternare: Pb—Bi—Cd, Pb—Cd—Sb, Pb—Cd—Sn pe baza relațiilor:

$$\frac{D_{ij}}{D_{ii}} = \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{ii} + \frac{1}{x_i}} \text{ și } \frac{D_{ji}}{D_{jj}} = \frac{\varepsilon_{ji}}{\varepsilon_{jj} + \frac{1}{x_j}}.$$

Se efectuează o corelare a parametrilor termodinamici de interacțiune Wagner ε_{Cdj} și a coeficienților de interdifuzie D_{Cdj} cu poziția elementelor în tabelul periodic a lui Mendeleev și cu electronegativitatea după Pauling.

Metoda propusă are o deosebită importanță în lipsa investigațiilor experimentale de difuzie ternară care prezintă un grad de dificultate ridicat.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 71—77, 1972

Fl. Oprea, I. Nagy

CONSIDERAȚII PRIVIND MECANISMUL ȘI CINETICA CEMENTĂRII CUPRULUI DIN SOLUȚIILE DILUATE

În lucrare se arată principalele probleme care se ivesc la extragerea cuprului din soluțiile diluate. Calculul termodinamic efectuat prezintă comportarea cuprului și a celor mai frecvente metale care însoțesc cuprul în soluțiile diluate (Mn, Zn, Fe etc.) în timpul procesului de cementare.

Rezultatele experimentale efectuate au condus la stabilirea următoarelor ecuații cinetice:

— pentru cementarea cuprului cu fier în condiții statice:

$$-\frac{d\,[Cu^{2+}]}{dt} = 3{,}56 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{3260}{RT}\right) \cdot \frac{S}{V} \cdot [Cu^{2+}]$$

— pentru cementarea cuprului cu fier în condiții dinamice:

$$-\frac{d\,[Cu^{2+}]}{dt} = 6{,}96 \exp\left(-\frac{9080}{RT}\right) \cdot \frac{S}{V} \cdot [Cu^{2+}].$$

Pe baza calculului termodinamic și rezolvării ecuațiilor diferențiale stabilite sînt stabilite condițiile optime și măsurile care trebuiesc luate pentru creșterea randamentului de cementare a cuprului.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 79—96, 1972

L. Boleanțu

UN NOU TIP DE EPRUVETĂ PENTRU ÎNCERCAREA LA ÎNCOVOIERE STATICA A CUSĂTURILOR DIN ÎMBINĂRI SUDATE

Una din cele mai răspîndite metode pentru determinarea sensibilității la rupere fragilă a metalului cusăturii într-o îmbinare sudată este proba de încovoiere statică cu epruvetă crestată în zona cusăturii.

În lucrare se analizează influența compresiunii de contact și a geometriei crestăturii asupra stării de tensiune din zona cu crestătură a epruvetei de încovoiere, scoțîndu-se în evidență unele deficiențe constatate la metoda existentă, propunîndu-se un nou tip de epruvetă, cu geometria crestăturii modificate. Realizîndu-se o stare omogenă de tensiune s-au asigurat condițiile necesare apariției fisurii în materialul neecruisat.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 97—104, 1972

Doina Țepeneag, Ion Dobrotă

INFLUENȚA COMPOZIȚIEI CHIMICE ASUPRA TENDINȚEI SPRE FISURARE LA CALD A METALULUI DEPUS

În lucrare se urmărește influența sulfului și cuprului din metalul depus asupra tendinței spre fisurare la cald.

Influența sulfului s-a urmărit prin încercarea de deformare cu viteză constantă a unor epruvete atît în aer cît și în mediu protector (argon). Epruvetele s-au prelevat din metal depus cu 4 sorturi de electrozi experimentali avînd diferite concentrații de sulfură de fier în înveliș. Pentru fiecare sort de electrozi experimentali s-au calculat regresii : Deformația $\delta = f$ (temperatura ϑ) pentru epruvetele fisurate și pentru epruvetele nefisurate.

Influența cuprului asupra tendinței spre fisurare la cald a metalului depus s-a studiat aplicînd metode statistice de testare a semnificației tratamentelor asupra unor rezultate experimentale obținute prin metoda MUREX.

St. cerc. metalurg., Tom 17, Nr. 1, p. 105—112, 1972

RECTIFICARE

La articolul :

C. Pandelescu, *Cercetări privind determinarea posibilităților de floculare selectivă a minereurilor foarte fine* (din St. cerc. metalurg., **16**, *2*, 1971) s-a omis citarea lucrării : B. Yarar, J. A. Kitchener, Trans. Instn. Min. Met., London, **79**, C *23*, 1970.

Revista *„Studii și cercetări de metalurgie"* publică rezultate originale ale cercetărilor din domeniul larg al metalurgiei, sub formă de articole, comunicări sau note. Revista mai cuprinde și rubricile : referate, discuții, recenzii, informații și altele. Temele abordate constituie cele mai recente realizări științifice și tehnice.

RECOMANDĂRI PENTRU AUTORI

1. Structura lucrării :

a) Introducerea va situa lucrarea pe fondul cunoștințelor actuale, va desemna obiectivele și va indica metodele utilizate ;

b) Tratarea (despărțită pe subcapitole, numerotată după clasificarea zecimală), va preciza premisele, ipotezele, simplificările adoptate și va discuta rezultatele, erorile, posibilitățile și comoditatea aplicării deducerilor matematice ;

c) Concluziile vor sintetiza rezultatele obținute, limita lor de valabilitate și aplicațiile posibile ;

d) Bibliografia după standardele în vigoare ;

2. Forma lucrării :

a) Lucrările se predau în două exemplare dactilografiate la două rînduri (2 000 semne pe pagină), inclusiv exemplarul original fără corecturi, intervenții, pe hîrtie velină ;

b) Figurile pe calc, un exemplar ;

c) La începutul lucrării se trece clasificarea zecimală internațională ;

d) Volumul lucrării circa 15 pagini.

Se primesc numai lucrări originale.

*

Manuscrisele se trimit Comitetului de redacție, București, Calea Victoriei nr. 125 (Secția de științe tehnice).

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

GH. VASILIEV, **Torsiunea structurilor elastice cu pereți subțiri**, 1970, 240 p., 11,50 lei.

I. S. CHEORGHIU, AL. FRANSUA, **Tratat de mașini electrice**, vol. II. **Transformatoare electrice**, 1970, 464 p., 30 lei.

AL. MARINESCU, **Metode, aparate și instalații de măsură în aeromecanică**, 1970, 356 p., 25,50 lei.

AL. VAICUM, **Fundații încastrate**, 1970, 303 p., 21,50 lei.

LUIGI DOBRESCU, **Fenomene de suprafață la metale și aliaje**, 1970, 444 p., 29 lei.

M. GR. NĂSTASE, **Bazele defectoscopiei radiologice**, 1970, 260 p., 14 lei.

C. HAIDUC, **Optimizarea parametrilor centralelor nucleare-electrice**, 1970, 323 p., 17,50 lei.

C. PUPĂZAN, **Acustica în construcții**, 1970, 262 p., 13 lei.

EUG. DIMITRIU-VÂLCEA, **Termotehnica în construcții**, 1970, 284 p., 15 lei.

I. S. GHEORGHIU, AL. FRANSUA, **Tratat de mașini electrice**, vol. III. **Mașini asincrone**, 1971, 534 p., 33 lei.

C. I. PENESCU, **Sisteme de protecție de distanță**, 1971, 624 p., 41 lei.

EDMOND NICOLAU, **Sinteza sistemelor radiante**, 1971, 228 p., 22 lei.

ENE MARIN, **Metoda mărimilor determinante**, 1971, 228 p., 13 lei.

REVISTE PUBLICATE ÎN EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

STUDII ȘI CERCETĂRI DE MECANICĂ APLICATĂ
STUDII ȘI CERCETĂRI DE ENERGETICĂ ȘI ELECTROTEHNICĂ
STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
REVUE ROUMAINE DES SCIENCES TECHNIQUES
— SÉRIE DE MÉCANIQUE APPLIQUÉE
— SÉRIE D'ÉLECTROTECHNIQUE ET D'ÉNERGÉTIQUE
— SÉRIE DE MÉTALLURGIE

1972 MAI 3 01

ST. CERC. METALURG. TOM. 17, Nr. 1, 1972

I. P. I. c. 1013

43 834

Lei 35 —

F 1162

Vasl

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 17, Nr. 2, 1972

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor-șef: prof. I. HUBER-PANU, membru corespondent al Academiei R. S. România; *redactor-șef adjunct*: dr. ing. TR. SĂLĂGEAN; *membri*: prof. L. BOLEANȚU, Timișoara; prof. A. DOMȘA, Cluj; ing. A. IEREMIA, Reșița; prof. ȘT. MANTEA, București; ing. C. PANDELESCU, București; prof. VL. POPOVICI, Timișoara; dr. ing. M. RAȚIU, Timișoara; prof. I. TRIPȘA, București; *secretar științific de redacție*: V. SAFTA

În țară, abonamentele se primesc la oficiile poștale, agențiile poștale, factorii poștali și difuzorii de presă din întreprinderi și instituții. Revistele se pot procura (direct sau prin poștă) și prin PUNCTUL DE DESFACERE AL EDITURII ACADEMIEI, București, str. Gutenberg 3 bis, sectorul 6.

Comenzile de abonamente din străinătate se primesc la „Întreprinderea Rompresfilatelia", Căsuța poștală 2001-telex 011631, București, România.

La revue „Studii și cercetări de metalurgie" paraît 2 fois par an. Toute commande à l'étranger sera adressée à „Întreprinderea Rompresfilatelia", Boîte postale 2001-telex 011631, Bucarest, Roumanie.

Manuscrisele, cărțile și revistele pentru schimb, precum și orice altă corespondență, se trimit la Comitetul de redacție pe adresa: Academia R. S. România, Calea Victoriei nr. 125, București (Secția de științe tehnice).

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de două ori pe an

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
str. Gutenberg nr. 3 bis, sectorul 6, București

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tom 17 nr. 2 1972

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

SUMAR

PREPARAREA MINEREURILOR

Pag.

P. DUMITRAŞCU, I. OPRESCU, I. VÎRCOLACU şi M. GUŢU, Analiza procesului de aglomerare în vederea conducerii complexe cu model matematic 115

METALURGIE EXTRACTIVĂ

D. TALOI, Studiu termodinamic al reacţiei de dezarseniere a plumbului . . 127

N. PANAIT, Corelaţia dintre randamentul de curent şi factorii tehnologici în electrometalurgia aluminiului 135

METALURGIE FIZICĂ

N. GERU, D. CHIRCĂ şi M. URSACHE, Cercetări privind influenţa temperaturii de încălzire şi a condiţiilor de răcire asupra cantităţii de austenită reziduală în oţelurile de rulmenţi 147

HILDEGARD HUBERT, Influenţa deformării plastice a austenitei stabile (TTMTS) asupra mecanismului transformărilor la revenirea unui oţel refractar complex aliat cu 12% Cr—Ni—Mo—V—Nb . . . 153

ÎNCERCĂRI DE MATERIALE METALICE

DRAGOŞ D. CIOCLOV, Durabilitatea metalelor la solicitări oligociclice cu variaţie complexă 165

PROBLEME METALURGICE ALE SUDĂRII

TR. SĂLĂGEAN, CLARA BOARNĂ şi D. DEHELEAN, Rezilienţa cusăturilor la sudarea oţelurilor slab aliate 173

ANALIZA PROCESULUI DE AGLOMERARE ÎN VEDEREA CONDUCERII COMPLEXE CU MODEL MATEMATIC

P. DUMITRAŞCU, I. OPRESCU, I. VÎRCOLACU şi M. GUŢU
Institutul politehnic Bucureşti

În lucrare se efectuează o analiză a procesului de aglomerare a minereurilor, stabilindu-se interdependenţele dintre principalii parametri ai acestuia care trebuie luaţi în considerare la modelarea sa matematică.

Variabilele de performanţă ale procesului sînt producţia orară de aglomerat, indicii de calitate ai acestuia, consumul specific de combustibil şi producţia specifică de mărunt. Conducerea complexă cu model matematic are ca scop maximizarea producţiei, în condiţiile obţinerii unui compromis optim între indicii de calitate şi un consum admisibil de combustibil.

Lucrarea evidenţiază influenţa principalilor factori ai procesului, în special cei legaţi de încărcătură, asupra variabilelor de performanţă şi căile de realizare a obiectivelor conducerii complexe.

Se analizează căile de realizare a echilibrului circulaţiei aglomeratului mărunt ca o condiţie de bază pentru asigurarea stabilităţii instalaţiei de aglomerare.

1. SCOPUL LUCRĂRII

Lucrarea are scopul de a efectua, pe baza literaturii şi a cercetărilor autorilor, o analiză a procesului de aglomerare ca obiect al conducerii complexe cu calculator în vederea stabilirii premiselor tehnologice pentru modelarea sa matematică.

Într-adevăr, modelarea procesului are ca bază interdependenţele calitative şi cantitative dintre funcţiile de performanţă ale acestuia, parametrii de reglare şi perturbaţiile procesului determinate de fenomenele fizico-chimice care au loc în stratul de încărcătură supusă aglomerării.

Considerînd aceste fenomene cunoscute, lucrarea urmăreşte să pună în evidenţă principalele legături tehnologice dintre parametrii procesului şi implicaţiile lor asupra conducerii acestuia pe baza unui model matematic.

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 115–125, 1972

2. MECANISMUL ȘI PARAMETRII FUNCȚIONALI AI PROCESULUI

Mecanismul procesului de aglomerare, acceptat de majoritatea cercetărilor [1]—[4], care stă la baza modelării matematice a acestuia se referă la fenomenele care au loc în secțiunile transversală și longitudinală ale stratului de încărcătură de pe grătarele mașinii de aglomerare cu cărucioare.

O secțiune transversală instantanee prin stratul de încărcătură de grosime h_s în curs de aglomerare cuprinde trei zone, ale căror înălțimi relative sînt funcție de poziția secțiunii de-a lungul mașinii (fig. 1 *a*) : o zonă umedă și rece de încărcătură inițială, încă neaglomerată ; o zonă de încălzire rapidă, în care au loc procese de uscare și de deshidratare, precum și un început de decarbonatare ; o zonă de temperatură ridicată, în care au loc procesele de ardere a carbonului, de disociere a carbonaților, de reducere parțială a oxizilor și de topire mai mult sau mai puțin completă a încărcăturii, cu formare de noi structuri.

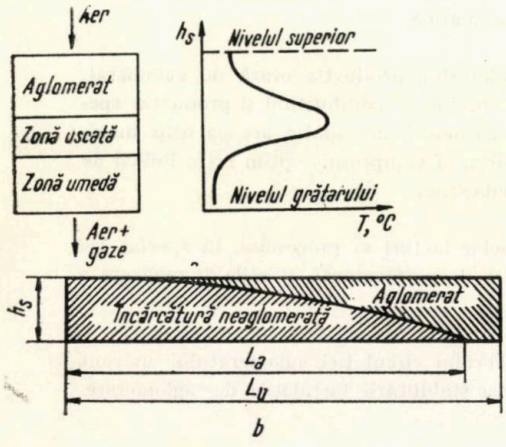


Fig. 1. — Reprezentarea schematică a dinamicii procesului de aglomerare în secțiune transversală (*a*) și longitudinală (*b*) a stratului de încărcătură.

Se poate admite deci că stratul de încărcătură în curs de aglomerare este format din două schimbătoare de căldură — unul superior și unul inferior —, separate printr-o zonă de combustie. În schimbătorul superior, aerul rece este preîncălzit, iar la atingerea temperaturii de aprindere a combustibilului căldura de ardere a carbonului ridică temperatura la 1 300 — 1 400°C, avînd loc topirea și aglomerarea încărcăturii. În schimbătorul inferior, gazele calde conținînd produsele de ardere și aer în exces preîncălzesc rapid încărcătura, asigurînd necesarul termic pentru deshidratarea și descompunerea carbonaților. La ieșirea din zona uscată, gazele pătrund în stratul umed și se răcesc, iar vaporii de apă se condensează pînă la atingerea temperaturii de echilibru corespunzătoare punctului de rouă.

Rezultă că în mecanismul aglomerării intervin două procese esențiale : fenomenul de transfer de căldură de la nivelul superior la cel inferior al stratului, care creează un front de temperatură ridicată cu viteza de propagare dependentă de debitul de gaze prin strat, și fenomenul de combustie a carbonului solid, care creează un front chimic de combustie.

Gradul de suprapunere a frontului fizic de transfer de căldură şi a celui chimic de combustie într-un front unic (front de flacără, front de aglomerare) condiţionează randamentul procesului.

O secţiune longitudinală instantanee prin stratul de încărcătură în curs de aglomerare (fig. 1 *b*) pune în evidenţă variaţia frontului de aglomerare de-a lungul maşinii, determinată de corelaţia dintre viteza verticală w (viteza frontului de flacără) şi viteza orizontală de deplasare a căruciorului maşinii v_m.

Lungimea frontului longitudinal de aglomerare L_a, măsurată de la axa primei camere de aspiraţie, este

$$L_a = h_s \cdot \frac{v_m}{w}. \tag{1}$$

Valoarea sa, în condiţiile unei înălţimi constante a stratului h_s, variază cu valoarea raportului v_m/w; această valoare condiţionează realizarea egalităţii dorite :

$$L_a = L_u, \tag{2}$$

unde L_u este lungimea utilă a maşinii, care exprimă plasarea corectă a punctului de sfîrşit de aglomerare (punctul în care frontul de flacără străpunge încărcătura) la finele zonei utile a maşinii de aglomerare.

De aici rezultă că factorii determinanţi ai procesului de aglomerare descris de mecanismul de mai sus sînt : componenţa încărcăturii (minereu, fondant, cocs, mărunt), compoziţia chimică şi mineralogică a încărcăturii, compoziţia şi caracteristicile granulometrice ale încărcăturii, umiditatea încărcăturii ; înălţimea stratului de încărcătură, viteza orizontală de deplasare. Toţi aceşti factori determină caracteristicile celor două schimbătoare, deci viteza verticală de aglomerare, randamentul de aglomerare, productivitatea procesului şi caracteristicile aglomeratului produs.

În consecinţă, procesul de aglomerare ca obiect al modelării matematice trebuie analizat conform schemei din figura 2. Parametrii săi de bază se împart în :

— parametri de intrare controlabili, utilizaţi ca parametri de reglare (mărimi de execuţie, Σm); componenţa încărcăturii, reprezentată în special prin conţinuturile de carbon C_i şi de mărunt M_i în încărcătură ; umiditatea încărcăturii h_i ; viteza orizontală a cărucioarelor maşinii de aglomerare v_m ;

— parametri de intrare recomandabili (mărimi de perturbaţie, Σz) ; în special compoziţia chimică şi mineralogică şi granulometria încăr-

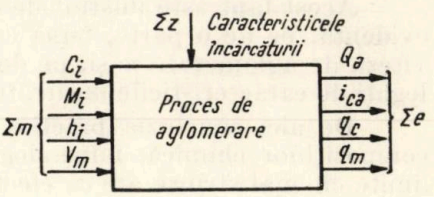


Fig. 2. — Schema funcţională a procesului de aglomerare ca obiect al conducerii complexe.

căturii, care în majoritatea cazurilor se măsoară, dar nu se reglează; în măsura în care sînt măsurați continuu și reglați, acești parametri trec în categoria parametrilor controlabili;

— parametri de ieșire complecși (funcții de performanță ale procesului, Σe); producția orară de aglomerat Q_a; indici de calitate a aglomeratului i_{ca} (în special rezistența și reductibilitatea); consumul specific de combustibil q_c; producția specifică de aglomerat mărunt q_m.

3. PRODUCTIVITATEA PROCESULUI

Producția orară de aglomerat este în majoritatea cazurilor funcție de performanță de bază, care, evident, va căuta să se maximizeze. În condițiile unei viteze orizontale a frontului de aglomerare (viteza cărucioarelor v_m) și ale unei înălțimi de strat h_s constante, producția orară exprimată de relația generală [5] este

$$Q_a = B \cdot L_u \cdot w \cdot \gamma_i \cdot \eta_a \cdot \eta_m, \tag{3}$$

unde B este lățimea grătarului și η_a, randamentul de ardere, este dependentă de viteza verticală de aglomerare w, de greutatea volumetrică a încărcăturii γ_i și de randamentul de mărunt η_m, mărimi prin intermediul cărora acționează parametrii de reglare și mărimile de perturbație ale procesului.

Viteza verticală de aglomerare w este factorul cel mai dificil de stăpînit, deoarece el depinde în mare măsură de caracteristicile fizico-chimice ale încărcăturii. Ea poate fi exprimată printr-o relație de tipul

$$w = k \cdot \left(\varepsilon \frac{\Delta p}{h_s}\right)^n, \tag{4}$$

unde k, n reprezintă constante pentru o încărcătură cu caracteristici fizico-chimice constante, ε permeabilitatea medie a stratului de încărcătură la curgerea fluxului gazos, iar Δ_p depresiunea exhaustorului.

În permeabilitatea ε se concentrează acțiunea tuturor factorilor legați de încărcătură: compoziție chimică și mineralogică; granulometrie, conținut de mărunt; conținut de carbon; umiditate. Dintre acești factori, primii doi (compoziția chimică și mineralogică și granulometria) variază aleator sau sînt stabilizați în limite relativ largi, iar conținutul de mărunt poate fi ținut constant la valoarea dorită. Rezultă că maximizarea permeabilității, deci a vitezei de aglomerare, se realizează prin menținerea permanentă a umidității încărcăturii la o valoare optimă.

Acest fapt este ilustrat de curbele din figura 3 [6], [7], care pun în evidență, pe de o parte, buna corespondență dintre permeabilitatea ε și viteza de aglomerare w și, pe de altă parte, influența factorilor aleatori legați de caracteristicile încărcăturii (curbele *1* și *2*).

De aici concluzia practică deosebit de importantă că stabilizarea compozițiilor chimică, mineralogică și granulometrică ale încărcăturii în limite cît mai strînse are ca efect menținerea constantă a umidității la o

singură valoare optimă, de referinţă, nemaifiind necesară căutarea (manuală sau automată) a acestei valori pe caracteristica statică $w = f(h_i)$.

Aceste consideraţii sînt valabile la un conţinut constant de carbon în încărcătură C_i. Influenţa acestuia asupra vitezei de aglomerare şi în final asupra producţiei orare Q_a este ilustrată în figura 4. Curba $Q_a = f(C_i)$ este o curbă cu maxim, care reprezintă înfăşurătoarea curbelor $Q_a = f(h_i)$ la C_i = const.

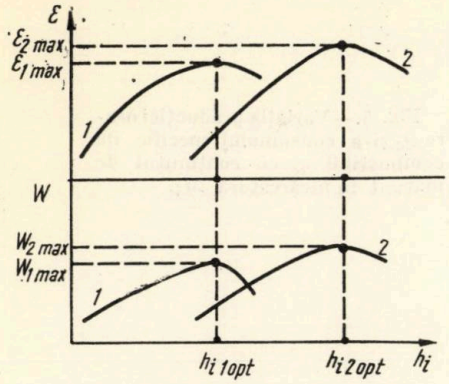


Fig. 3. — Dependenţa permeabilităţii ε şi a vitezei de aglomerare w de umiditatea încărcăturii h_i :
1 – perturbaţie Σz_1; 2 – perturbaţii Σz_2.

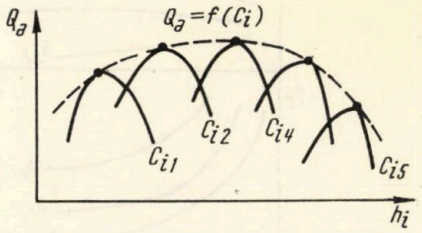


Fig. 4. — Dependenţa producţiei orare Q_a de umiditatea h_i şi de conţinutul de carbon C_i ale încărcăturii.

Rezultă că sînt posibile diverse valori optime relative ale umidităţii $h_{i\text{opt}}$ pentru diferite valori ale conţinutului de carbon în încărcătură C_i şi o valoare optimă absolută a umidităţii, care, corelată cu valoarea optimă a conţinutului de carbon $C_{i\text{opt}}$, conduce la maximizarea absolută a producţiei orare.

În ceea ce priveşte valoarea de referinţă a conţinutului de mărunt în încărcătură M_i, aceasta se poate stabili numai în condiţiile stabilizării caracteristicilor fizico-chimice ale încărcăturii şi menţinerii constante a umidităţii. În aceste condiţii se poate considera constantă permeabilitatea ε şi de asemenea că randamentul de aglomerat bun şi greutatea volumetrică a aglomeratului depind numai de acest factor, rezultînd că productivitatea procesului Q_a şi consumul specific de combustibil q_c sînt funcţie numai de conţinutul de mărunt în încărcătură M_i la înălţimea stratului h_s = const [1].

Aceste dependenţe se reprezintă grafic calitativ ca în figura 5, din care rezultă influenţa contradictorie a factorului M_i asupra producţiei orare şi consumului specific de cocs la încărcături permeabile şi aceeaşi influenţă în cazul încărcăturilor cu permeabilitate redusă peste o anumită valoare a înălţimii stratului ($h_{s3} \sim 350 \cdots 400$ mm).

Alegerea valorii de referinţă M_i este deci o problemă de optimizare, care se rezolvă fie grafic, fie prin programare, valoarea $M_{i\text{opt}}$ găsindu-se într-un interval cu valorile extreme $M_{i\text{opt}_1}$, pentru care Q_a = max şi $q_c \leqslant q_{c1}$ (restricţie), şi $M_{i\text{opt}_2}$, pentru care q_c = min şi $Q_a \geqslant Q_{a2}$ (restricţie); uzual, $M_{i\text{opt}} = M_{i\text{opt}_1}$, mergîndu-se pe linia maximizării producţiei orare a procesului, în condiţiile unui consum specific de combustie admisibil [5]. De asemenea, figura 5 pune în evidenţă influenţa înălţimii stratului de încăr-

cătură h_s, care de asemenea este contradictorie asupra celor doi parametri Q_a și q_c. Problema are o importanță restrînsă, deoarece, în general, înălțimea stratului se menține constantă.

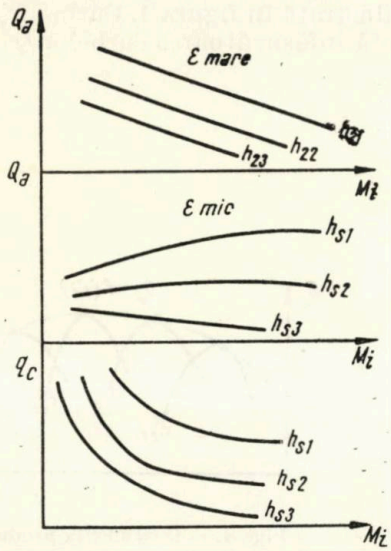


Fig. 5. — Variația producției orare Q_a și a consumului specific de combustibil q_c cu conținutul de mărunt în încărcătură M_i.

Trebuie menționată și interdependența dintre depresiunea exhaustorului Δp, pe de o parte, și permeabilitatea încărcăturii ε și înălțimea stratului h_s, pe de altă parte, de forma

$$\Delta p = a\,(h_s) - b \cdot \varepsilon, \tag{5}$$

unde a, b sînt constante, prima dependentă de h_s.

În concluzie, maximizarea productivității procesului de aglomerare necesită :

— stabilizarea în limite cît mai strînse a caracteristicilor fizico-chimice ale încărcăturii ;

— maximizarea permeabilității încărcăturii ε prin menținerea la valoare optimă $h_{i\,opt}$ a umidității acesteia ;

— optimizarea conținutului de mărunt în încărcătură la valoarea $M_{i\,opt}$, căreia îi corespund productivitatea maximă și consumul specific de combustibil admisibil.

În condițiile variației aleatoare în limite largi a caracteristicilor fizico-chimice ale încărcăturii, valorile $h_{i\,opt}$ și $M_{i\,opt}$ nu sînt constante, ci ele trebuie căutate permanent, fie periodic, fie continuu.

4. CALITATEA AGLOMERATULUI

Calitatea aglomeratului produs este apreciată în special prin doi indici de calitate : rezistența și reductibilitatea.

Acești doi indici sînt influențați contradictoriu de cantitatea de mărunt din încărcătură M_i, și anume : rezistența aglomeratului scade, iar

reductibilitatea creşte, odată cu cantitatea de mărunt din încărcătură [6], [8]. În general, se urmăreşte obţinerea unui aglomerat cu reductibilitate cît mai mare şi rezistenţă acceptabilă, acesta considerîndu-se a fi compromisul optim dintre aceşti doi indici de calitate. Problema se rezolvă grafic sau prin programare, stabilindu-se $M_{i\,opt}$, pentru care permeabilitatea este maximă, iar rezistenţa este mai mare decît cea admisibilă (restricţie).

Rezultă că la stabilirea valorii optime a conţinutului de mărunt în încărcătură $M_{i\,opt}$ trebuie să se ţină seama de influenţa acestui factor, pe de o parte asupra productivităţii şi consumului specific de cocs ($M_{i\,opt\,p}$) şi, pe de altă parte, asupra reductibilităţii şi rezistenţei aglomeratului ($M_{i\,opt\,R}$), rezultînd $M_{i\,opt\,R} < M_{i\,opt} < M_{i\,opt\,p}$.

Rezistenţa aglomeratului este de asemenea funcţie de permeabilitatea încărcăturii, deci la M_i = const, de umiditatea h_i a acesteia. Această dependenţă, corelată cu variaţia vitezei de aglomerare cu umiditatea încărcăturii (fig. 6), pune în evidenţă faptul că la stabilirea valorii $h_{i\,opt}$ trebuie să se ţină seama de ambele fenomene, deci $h_{i\,opt\,R} < h_{i\,opt} < h_{i\,opt\,w}$.

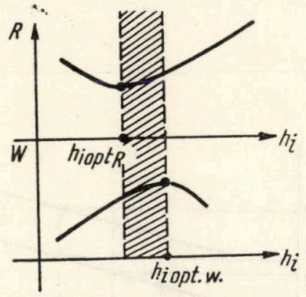


Fig. 6. — Dependenţele comparative ale rezistenţei aglomeratului R, exprimată prin fracţia de mărunt la proba de sfărîmare, şi ale vitezei de aglomerare w de umiditatea încărcăturii h_i.

În concluzie, în condiţiile unei încărcături cu caracteristici fizico-chimice stabilizate, realizarea compromisului optim între indicii principali de calitate ai aglomeratului este funcţie de conţinutul de mărunt M_i şi umiditatea h_i ale încărcăturii, la un conţinut de carbon în încărcătură C_i const.

5. ECHILIBRUL CIRCULAŢIEI AGLOMERATULUI MĂRUNT

Regimul staţionar al procesului de aglomerare, care condiţionează obţinerea unui aglomerat cu indici de calitate constanţi, este determinat de realizarea echilibrului între cantitatea de aglomerat produs M_p şi cea de aglomerat din încărcătură M_p, deci

$$M_p = M_i. \tag{6}$$

Menţinerea egalităţii (6) se poate realiza fie prin varierea conţinutului de mărunt în încărcătură M_i la conţinut de cocs în încărcătură C_i constant, fie invers, prin varierea conţinutului de cocs C_i (la conţinut de mărunt M_i constant), ceea ce are ca efect varierea cantităţii de mărunt produs M_p. Aceste modalităţi sînt puse în evidenţă de figura 7 [9], [10].

În condiţiile stabilizării în limite strînse a caracteristicilor fizico-chimice ale încărcăturii, cantitatea de mărunt produsă M_p nu variază mult, şi în acest caz echilibrarea se realizează menţinînd M_i constant şi

variind conținutul de carbon C_i al încărcăturii. Valoarea de referință a conținutului de mărunt M_i se stabilește după criteriile de mai sus.

În cazul în care caracteristicile nestabilizate ale încărcăturii acționează ca mărimi de perturbație și ar fi necesare variații mari ale conținutului de carbon C_i, pentru a obține un aglomerat cu indici de calitate constanți apare mai rațională o modalitate de echilibrare intermediară, bazată pe varierea ambelor mărimi, M_i și C_i (fig. 8).

Dacă, de exemplu, cantitatea de mărunt produsă M_p crește, se mărește corespunzător relației (6) și cantitatea de mărunt din încărcătură M_i peste valoarea de referință M_{i0} la valoarea M_{ia}. Simultan se mărește proporțional cantitatea de carbon a încărcăturii C_i la valoarea C_{ia} (curba a), ceea ce va avea ca efect scăderea cantității de mărunt produse M_p și deci restabilirea echilibrului (6). Dacă perturbația este de valoare mare și cu acțiune îndelungată, variația proporțională a cantității de carbon C_i cu cea de mărunt M_i nu este suficientă pentru restabilirea echilibrului și este necesară varierea coordonatelor dependenței liniare $C_i - M_i$ printr-o acțiune integrală (curba b; C_{i2}).

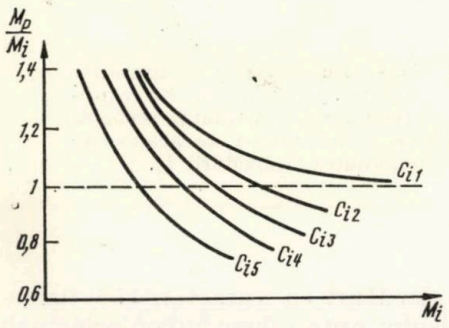


Fig. 7. — Variația raportului dintre cantitatea de mărunt produsă M_p și conținutul de mărunt în încărcătură M_i cu acesta din urmă, la diverse valori ale conținutului de carbon în încărcătura C_i ($C_{i1} < C_{i2}$).

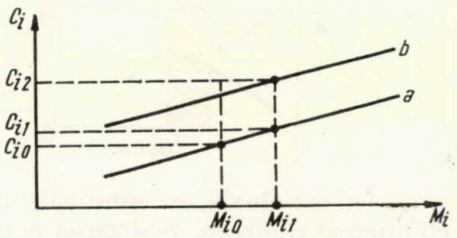


Fig. 8. — Diagramă pentru echilibrarea circulației măruntului.

Este evident necesar să se impună limite în variația conținutului de carbon al încărcăturii C_i, care influențează gradul de oxidare și deci reductibilitatea aglomeratului.

6. PROFILUL TERMIC LONGITUDINAL AL STRATULUI DE ÎNCĂRCĂTURĂ

Există diferite încercări teoretice de stabilire a distribuției longitudinale a temperaturii în stratul de încărcătură [11], [12], rezultînd în general variații parabolice cu maxim în punctul de sfîrșit de aglomerare, în care frontul de aglomerare atinge limita inferioară a stratului.

Importanța practică a acestei distribuții constă în localizarea punctului de sfîrșit de aglomerare, astfel ca acesta să coincidă teoretic cu punctul terminal al mașinii de aglomerare, ceea ce are ca efect maximizarea vitezei

orizontale a stratului (viteza cărucioarelor maşinii v_m) şi deci a productivităţii procesului, în condiţiile unei viteze verticale de aglomerare w date.

Practic, profilul termic se determină prin intermediul temperaturii gazelor în camerele de aspiraţie, punctul de sfîrşit de aglomerare, în care frontul flăcării străpunge stratul, fiind localizat de poziţia maximului distribuţiei parabolice.

Precizia stabilirii pe această cale a punctului de sfîrşit de aglomerare este condiţionată de asigurarea unei permeabilităţi cît mai constante a încărcăturii pe lăţimea stratului (maşinii) şi a uniformităţii aprinderii acesteia, ceea ce are ca efect realizarea orizontalităţii frontului flăcării.

Alura curbelor de distribuţie a temperaturii şi poziţia maximului sînt condiţionate de doi factori principali : viteza cărucioarelor maşinii de aglomerare v_m şi conţinutul de carbon al încărcăturii C_i (fig. 9) : variaţia vitezei v_m are ca efect deplasarea punctului de sfîrşit de aglomerare, deci a poziţiei maximului ($L_{M_2} \neq L_{M_1}$), iar variaţia conţinutului de carbon C_i are ca efect variaţia valorii maximului ($T_{M_1} \neq T_{M_1}$).

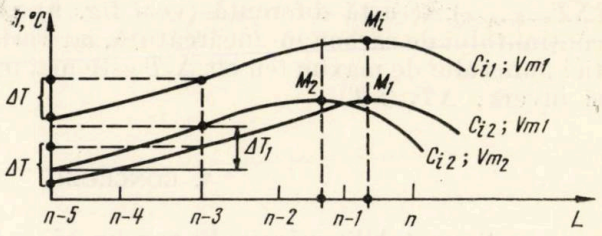


Fig. 9. — Variaţia temperaturii gazelor în camerele de aspiraţie pe lungimea maşinii L ($C_{i_1} < C_{i_2}$; $v_{m_1} > v_{m_2}$).

Pentru maximizarea productivităţii procesului, poziţia maximului se menţine teoretic în dreptul camerei de aspiraţie n, practic $n - 1$, prin variaţia vitezei maşinii v_m, în aceste condiţii lungimea frontului longitudinal de aglomerare fiind egală cu lungimea utilă a maşinii de aglomerare.

Într-adevăr, din relaţiile (1) şi (2) rezultă valoarea maximă a vitezei maşinii v_m în funcţie de valoarea vitezei de aglomerare w [5] :

$$v_m = \frac{L_u}{h_s} \cdot w. \tag{7}$$

Poziţia maximului se apreciază uzual din ecuaţia parabolei (vezi fig. 9) :

$$T(L) = a\,L^2 + b\,L + c, \tag{8}$$

rezultînd valoarea L_M pentru care $T = \max$:

$$\frac{\mathrm{d}T(L)}{\mathrm{d}L} = 2\,a\,L_M + b = 0, \tag{9}$$

$$L_M = -\frac{b}{2\,a}. \tag{10}$$

Constantele a și b se determină în funcție de temperaturile măsurate în camerele n, $n-1$ și $n-2$, rezultînd

$$L_m = L_{n-1} + 0{,}5 \cdot p \cdot \frac{T_{n-2} - T_n}{T_{n-2} - 2\,T_{n-1} + T_n}, \qquad (11)$$

unde L_{n-1} este coordonata penultimei camere de aspirație și p pasul camerelor de aspirație.

Pentru ca viteza mașinii și deci productivitatea procesului să fie menținute la valori maxime staționare, este necesar în primul rînd, ca o condiție generală, ca viteza verticală de aglomerare să fie cît mai constantă, ceea ce presupune stabilizarea caracteristicilor fizico-chimice ale încărcăturii. De asemenea este necesar, în special dacă condiția precedentă nu este întru totul satisfăcută, ca stabilirea poziției maximului să se facă într-un timp cît mai scurt.

Realizarea celei de-a doua condiții se face prin introducerea unei corecții, în funcție de diferența de temperatură dintre camerele $n-3$ și $n-5$ ($\Delta T_{n-3 \to n-5}$). Această diferență (vezi fig. 9) rămîne constantă la variația conținutului de carbon în încărcătură, iar variația ei este o măsură a poziției punctului de maxim (cu cît ΔT este mai mare, cu atît L_M este mai mic, și invers: $\Delta T_1 > T$).

7. CONCLUZII

a. S-au stabilit principalii parametri ai procesului de aglomerare ca obiect al conducerii complexe și principalele interdependențe dintre aceștia.

b. Caracteristicile fizico-chimice ale încărcăturii constituie sursa principală de mărimi de perturbație ale procesului. Stabilizarea acestora în limite cît mai strînse, corelată cu realizarea echilibrului circulației măruntului, are ca efect obținerea unui regim staționar îndelungat al instalației.

c. În condițiile variației aleatoare frecvente și în limite largi ale caracteristicilor fizico-chimice ale încărcăturii sînt necesare acțiuni de reglare frecvente, în cursul regimurilor tranzistorii valorile variabilelor de performanță ale procesului fiind diferite de referință.

d. Productivitatea procesului se maximizează prin maximizarea simultană a vitezei de aglomerare și a vitezei mașinii. Viteza de aglomerare este un parametru complex, a cărui exprimare cantitativă în funcție de mărimi măsurabile necesită studii în continuare. Ea poate fi maximizată sub acțiunea a trei parametri de reglare corelați: umiditatea, conținutul de mărunt și conținutul de carbon ale încărcăturii. Viteza mașinii se maximizează prin plasarea punctului de sfîrșit de aglomerare la finele zonei utile a mașinii.

e. Indicii de calitate principali ai aglomeratului (rezistența și reductibilitatea) sînt dependenți de aceiași trei parametri de reglare de mai sus, fiind necesară corelarea acțiunii acestora asupra producției de aglomerat și calității acestuia.

f. Dependențele analizate dintre parametrii procesului de aglomerare trebuie luate în considerare pentru stabilirea unui model matematic cît

mai obiectiv al procesului. Este evident că ele nu epuizează legăturile multiple dintre acești parametri, care pot fi evidențiate în cadrul fiecărei dependențe prin studii teoretice și experimentale aprofundate.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Boucrant, E. Rochas, *L'agglomération sur grille des minerais de fer*, Revue de Métallurgie, *12*, 835—844 (1968).
2. S. Eketorp, *Agglomeration of Iron-Bearing Materials.*
3. A. Boagard, G. Meunier, *Étude théorique sur l'automatisation d'une bande d'agglomération*, CNRM, *6*, 3—26 (1966).
4. E. F. Uegman, *Agglomerationnîi proțess*, Moskva, Metallurghizdat, 1963.
5. P. Dumitrașcu, I. Oprescu, I. Vîrcolacu, M. Guțu, *Model matematic pentru conducerea instalațiilor de aglomerare*, Institutul politehnic București, 1971 (nepublicat).
6. J. Lückers, G. Meunier, (Von den Hove C., P. Maertens. A. Herman, *Régulation automatique continue de la qualité d'un aggloméré sur une bande industrielle*, Journées Internationales de Sidérurgie, Automation, Luxemburg, 1970, p. 1—11.
7. G. Meunier, *Continuous Measurement of the Permeability of a Sinter Mix*, Metallurgical Reports CNRM, *9*, 11—16 (1969).
8. P. Coheur, *Continuous Quality Control of Dwight-Lloyd Sinter*, Journal of the Iron and Steel Institute, octombrie 1969, p. 1 291—1 297.
9. D. Nick, *L'automatisation de l'atelier d'agglomération Dwight-Lloyd*, Centre de documentation sidérurgique, Circulaire d'informations techniques, *11*, 2 503—2 518 (1967).
10. M. Erpelding, *Marche automatisée d'une bande d'agglomération*, Journées Internationales de Sidérurgie, Automation, Amsterdam, 1965, p. 72—79.
11. D. Singer, C. Demjen, *Dynamick der automatischen Regelung eines Sinterbandes*, Messen, Steuern, Regeln, *11*, 409—414 (1968).
12. F. Cappel, S. Nike, *Optimierungsversuche an einer Bandsinteranlage*, Regelungstechnik, *13*, 185 (1965).

STUDIU TERMODINAMIC AL REACȚIEI DE DEZARSENIERE A PLUMBULUI

DRAGOȘ TALOI

În cadrul lucrării se fac unele considerații termodinamice privind eliminarea As la rafinarea oxidantă a plumbului.

Ținîndu-se seama de faptul că As în Pb formează o soluție diluată, se ia în studiu principala reacție de îndepărtare a arsenului, stabilindu-se ecuația care exprimă dependența de temperatură a constantei de echilibru:

$$\log K = \frac{3480}{T} + 4{,}43 \log T - 0{,}12 \cdot 10^{-3}\, T + 0{,}3 \cdot 10^{5}\, T^{-2} - 14{,}13.$$

Pe baza datelor de echilibru metal-zgură în sistemul $Pb-PbO-As_2O_3$ s-au stabilit funcțiile de concentrație $C = f(X_{As_2O_3})$, care au permis calcularea coeficienților de activitate ($\gamma_{As_2O_3}$ și γ_{PbO}) ai componenților zgurii și valoarea entalpiilor libere (ΔG^E_{PbO}, $\Delta G^E_{As_2O_3}$, ΔG) și entropiilor (ΔS^E_{PbO}, $\Delta S^E_{As_2O_3}$, ΔS^E) de exces.

1. GENERALITĂȚI

Progresul tehnic al producției metalurgice nu poate fi conceput fără studii teoretice și cercetări experimentale, care necesită cunoașterea valorilor diferitelor mărimi termodinamice, precum și o serie de date cinetice și caracteristici fizico-chimice ale fazelor reactante.

Particularitățile și complexitatea sistemelor metalurgice explică existența unor lacune în datele științifice din acest domeniu, însă acestea pot fi completate pe baza unor studii noi, la nivelul tehnicii actuale de cercetare fizico-chimică.

Ținînd cont de progresele remarcabile înregistrate în ultimii ani în metalurgia neferoasă atît în ceea ce privește fundamentarea teoretică a unor procese fizico-chimice de obținere și rafinare a metalelor, cît și în aplicarea rezultatelor valoroase în tehnica metalurgică, prin punerea la punct a unor noi procedee tehnologice, prezenta lucrare își propune conti-

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 127–133, 1972

nuarea cercetărilor în domeniul rafinării termice a plumbului [1]. Se ia în studiu reacţia de dezarseniere a plumbului şi se stabilesc ecuaţii de calcul ale coeficienţilor de activitate (γ_{PbO} şi $\gamma_{As_2O_3}$) şi ale mărimilor de exces.

2. ELIMINAREA ARSENULUI ŞI ECHILIBRUL METAL-ZGURĂ LA RAFINAREA OXIDANTĂ A PLUMBULUI

Reacţia de bază care se desfăşoară în timpul procesului de rafinare oxidantă a plumbului şi în urma căreia arsenul se oxidează şi trece în zgură poate fi considerată a fi de forma

$$2\,[As]_{[1\%\text{ în Pb, }l]} + 3(PbO) \underset{zg,\,l}{\rightleftharpoons} (As_2O_3)_{zg,\,l} + 3\,[Pb]_l, \tag{1}$$

iar constanta de echilibru este dată de relaţia

$$K' = \frac{a^3_{Pb} \cdot a_{As_2O_3}}{a^3_{PbO} \cdot a^2_{As}} \tag{2}$$

Ţinînd cont de faptul că plumbul supus în practică operaţiei de dezarseniere are un conţinut scăzut de arsen (în general sub 1%), deci arsenul în plumb formează o soluţie diluată, se pot face următoarele consideraţii:

— legea Henry este respectată în cazul arsenului pe întreg domeniul de concentraţie ($\gamma_{Sb} \simeq \gamma^0_{Sb}$);

— activitatea plumbului este egală cu unitatea ($X_{Pb} \simeq 1$; $a_{Pb} \simeq 1$; $\gamma_{Pb} \simeq 1$);

— căldurile de dizolvare a PbO şi As_2O_3 în zgură sînt egale cu căldurile lor latente de topire.

În aceste condiţii, relaţia (2) se poate scrie

$$K = \frac{a_{As_2O_3}}{a^3_{PbO}} \cdot \frac{1}{[\%\,As]^2}. \tag{3}$$

Variaţia entalpiei libere a reacţiei (1) se determină prin însumarea potenţialelor termodinamice izobare ale reacţiilor:

$$3PbO_{(l)} \rightleftharpoons 3\,Pb_{(l)} + 3/2O_{2(g)};\ \Delta G^\circ = 158\,760 + 20{,}73\,T \log T - 136{,}95\,T \tag{4}$$

$$2\,As_{(s)} + 3/2O_2 \rightleftharpoons As_2O_{3(l)};\ \Delta G^\circ = -156\,000 - 37{,}5389\,T \log T + 2{,}55 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 1{,}4 \cdot 10^5 T^{-1} + 161{,}4\,T + 2042; \tag{5}$$

$$\tfrac{1}{2}As_{4(v)} \rightleftharpoons 2As_{(s)};\ \Delta G^\circ = -25510 - 3{,}4545\,T \log T - 2 \cdot 10^{-3} T^2 + 34\,T; \tag{6}$$

$$2As_{(1\%\text{ în Pb, }l)} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}As_{4(v)};\ \Delta G^\circ = -2\,RT \ln \gamma^\circ_{As} \cdot X_{As} = 4784 + 6{,}2\,T; \tag{7}$$

$$\Delta G^\circ_{(1)} = \Delta G^\circ_{(4)} + \Delta G^\circ_{(5)} + \Delta G^\circ_{(6)} + \Delta G^\circ_{(7)};$$

$$\Delta G^\circ_{(1)} = -15924 - 20{,}2634\,T \log T + 64{,}65\,T + 0{,}55 \cdot 10^{-3} T^2 - 1{,}4 \cdot 10^5 T^{-1}, \tag{8}$$

$$\log K_{(3)} = -\frac{\Delta G^\circ_{(1)}}{4{,}575\,T} = \frac{3480}{T} + 4{,}43 \log T - 14{,}13 - 0{,}12 \cdot 10^{-3} T + 0{,}3 \cdot 10^5 T^{-2} \tag{9}$$

3. CALCULUL MĂRIMILOR TERMODINAMICE ALE OXIZILOR DIN SISTEMUL Pb—PbO—As_2O_3

Dacă se respectă ipotezele făcute anterior, există posibilitatea, în cadrul sistemului Pb—PbO—As_2O_3, de a se stabili unele ecuații care să permită calculul mărimilor termodinamice ale oxizilor din zgură (PbO și As_2O_3) la diferite temperaturi și compoziții.

Dacă relația (2) se scrie sub forma

$$K' = \frac{X_{Pb}^3 \cdot X_{As_2O_3}}{X_{PbO}^3 \cdot X_{As}^2} \cdot \frac{\gamma_{Pb}^3 \cdot \gamma_{As_2O_3}}{\gamma_{PbO}^3 \cdot \gamma_{As}^2} \tag{10}$$

și se iau în considerare ipotezele anterioare ($\gamma_{Pb} \simeq 1$, $\gamma_{As} \simeq \gamma_{As}^0 = \text{const}$), se obține în final următoarea expresie:

$$C = \frac{X_{Pb}^3 \cdot X_{As_2O_3}}{X_{PbO}^3 \cdot X_{As}^2} = \frac{\gamma_{PbO}^3}{\gamma_{As_2O_3}} \cdot K. \tag{11}$$

Folosind datele prezentate în tabela 1 [2], s-au stabilit inițial funcțiile $C = f(X_{As_2O_3})$, unde C = raport de concentrații [3].

Notăm:

$$X_{As_2O_3} = X_1\,;\; X_{PbO} = X_2\,;(X_1 + X_2 = 1)$$

$$\gamma_{As_2O_3} = \gamma_1\,;\; \gamma_{PbO} = \gamma_2\,;\; X_1,\, X_2 = \text{fracții molare.}$$

Tabela 1

Echilibrul metal-zgură în sistemul Pb—PbO—As_2O_3* (2)

Nr. crt.	Temperatura = 650°C		
	X_1	%As în Pb (greut.)	C (calculat cu formula (11)
1	0,188	0,068	99851
2	0,230	0,187	18 702
3	0,255	0,936	880,5
4	0,278	2,46	142
5	0,275**	2,97	98
6	0,295	3,68	68,2
	Temperatura = 700°C		
7	0,188	0,137	24427
8	0,218	0,233	10882
9	0,239	1,01	662,5
10	0,266	2,59	115,9
11	0,278	3,16	82,2
12	0,284	3,75	60,17
	Temperatura = 750°C		
13	0,123	0,036	185.500
14	0,186	0,292	5220
15	0,214	0,409	3384
16	0,238	1,84	190,3
17	0,271	3,82	52,25

* Datele prezentate în tabela 1 corespund domeniului de zgură monofazică.
**În calcule s-au luat 0,282.

S-a făcut presupunerea că dependența $C = f(X_1)$ este de forma

$$C = \frac{a}{X_1^n} \text{ sau } \log C = \log a - n \log X_1 \tag{12}$$

și, prelucrînd datele prezentate în tabela 1 prin metodele analizei regresive liniare [4], [5], s-au obținut ecuațiile

$$\log C = -7{,}53 - 17{,}64 \log X_1 \quad (t = 650°C); \tag{13}$$

$$\log C = -6{,}93 - 15{,}89 \log X_1 \quad (t = 700°C); \tag{14}$$

$$\log C = -3{,}82 - 10{,}18 \log X_1 \quad (t = 750°C). \tag{15}$$

Rezultatele calculelor sînt centralizate în tabelele 2 și 3.
Se fac notațiile: $\log C = y$; $\log x_1 = x$; $y = a + b(x - \bar{x})$.

Tabela 2

Se fac notațiile $\log C = y$; $\log x_1 = x$; $y = a + b(x - \bar{x})$

Notații	$t = 650°C$		$t = 700°C$	
	x	y	x	y
n	6	6	6	6
S	−3,59346	18,19339	−3,68674	17,00939
SS	2,17881	63,87450	2,28955	54,62128
S^2/n	2,15215	55,16657	2,26534	48,21989
SSD	0,02666	8,70793	0,02421	6,40139
SP	−11,36645		−10,83634	
$S_x S_y/n$	−10,89620		−10,45153	
SPD_{xy}	0,47025		− 0,38481	
a	3,03223		2,83489	
b	−17,63878		−15,89467	
x	− 0,59891		− 0,61445	
Ecuația	$\log C = -7{,}53 - 17{,}64 \log X_1$		$\log C = -6{,}93 - 15{,}89 \log X_1$	

Tabela 3

Notații	$t = 750°C$	
	x	y
n	5	5
S	−3,50062	16,51297
SS	2,52039	62,18101
S^2/n	2,45086	54,53563
SSD	0,06953	7,64538
SP	−12,26889	
$S_x S_y/n$	−11,56112	
SPD_{xy}	− 0,70777	
a	3,30259	
b	−10,17934	
x	− 0,70012	
Ecuația	$\log C = -3{,}82 - 10{,}18 \log X_1$	

Deoarece nu s-a cunoscut precis caracterul dependenței $Y = f(X)$, s-a apelat la un criteriu de verificare, și anume la criteriul Fischer (F). Din compararea valorii calculate cu valoarea tabelară (F_0) s-a constatat că există o probabilitate $P > 0{,}99$ ca dependența $Y = f(X)$ să fie liniară. De asemenea s-a verificat, cu ajutorul criteriului Student (t), precizia de determinare a pantelor dreptelor obținute (b) și s-a constatat că este suficient de bună.

Logaritmînd ecuația (11) și derivînd-o în raport cu $X_{As_2O_3}$ (X_1), se obține

$$\frac{\partial \ln C}{\partial X_1} = 3\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_1} - \frac{\partial \ln \gamma_1}{\mathrm{d}x_1}. \tag{16}$$

Combinînd ecuația (16) cu ecuația Gibbs-Duhem:

$$(1-X_1)\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_1} + X_1\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} = 0, \tag{17}$$

se obține un sistem de două ecuații diferențiale, care conduc la

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_1} = \frac{X_1}{1+2X_1}\cdot\frac{\partial \ln C}{\partial X_1}, \tag{18}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} = -\frac{1-X_1}{1+2X_1}\cdot\frac{\partial \ln C}{\partial X_1}. \tag{19}$$

Rezolvarea ecuațiilor (18) și (19) se face utilizînd funcțiile (13) — (15) pentru cele trei temperaturi considerate:

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{X_1} = \frac{X_1}{1+2X_1}\left(-\frac{17{,}64}{X_1}\right) = -\frac{17{,}64}{1+2X_1};\ \ln C = -17{,}34 - \tag{20}$$

$$-17{,}64 \ln X_1,$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} = -\frac{1-X_1}{1+2X_1}\cdot\left(-\frac{17{,}64}{X_1}\right) = \frac{17{,}64\,(1-X_1)}{X_1(1+2X_1)}\ (t = 650°\mathrm{C}), \tag{21}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_1} = \frac{X_1}{1+2X_1}\left(-\frac{15{,}89}{X_1}\right) = -\frac{15{,}89}{1+2X_1};$$

$$\ln C = -15{,}96 - 15{,}89 \ln X_1, \tag{22}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} = -\frac{1-X_1}{1+2X_1}\left(-\frac{15{,}89}{X_1}\right) = \frac{15{,}89\,(1-X_1)}{X_1(1+2X_1)}\ (t = 700°\mathrm{C}), \tag{23}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_1} = \frac{X}{1+2X_1}\left(-\frac{10{,}18}{X_1}\right) = -\frac{10{,}18}{1+2X_1};$$

$$\ln C = -8{,}80 - 10{,}18 \ln X_1, \tag{24}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} = -\frac{1-X_1}{1+2X_1}\left(-\frac{10{,}18}{X_1}\right) = \frac{10{,}18\,(1-X_1)}{X_1(1+2X_1)};\ (t = 750°\mathrm{C}). \tag{25}$$

Integrînd relaţiile (20) — (25), se obţine :

— $t = 650°C$:

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{X_1} \left(-\frac{17{,}64}{1 + 2X_1} \right) dX_1 = -\,8{,}82 \ln (1 + 2X_1), \tag{26}$$

$$\ln \gamma_1 = \int_1^{X_1} \frac{17{,}64\,(1 - X_1)}{X_1\,(1+2X_1)}\, dX_1 = 17{,}64 \ln \frac{3\sqrt{3}\,X_1}{(1+2X_1)\sqrt{1 + 2X_1}} \tag{27}$$

— $t = 700°C$:

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{X_1} \left(-\frac{15{,}89}{1 + 2X_1} \right) dX_1 = -\,7{,}945 \ln (1 + 2X_1), \tag{28}$$

$$\ln \gamma_1 = \int_1^{X_1} \frac{15{,}89\,(1 - X_1)}{X_1\,(1 + 2X_1)}\, dX_1 = 15{,}89 \ln \frac{3\sqrt{3}\,X_1}{(1 + 2X_1)\sqrt{1 + 2X_1}} \tag{29}$$

— $t = 750°C$:

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{X_1} \left(-\frac{10{,}18}{1 + 2X_1} \right) dX_1 = -\,5{,}09 \ln (1 + 2X_1), \tag{30}$$

$$\ln \gamma_1 \int_1^{X_1} \frac{10{,}18\ (1 - X_1)}{X_1\,(1 + 2X_1)} = 10{,}18 \ln \frac{3\sqrt{3}\ X_1}{(1+2X_1)\sqrt{1+2X_1}.} \tag{31}$$

Cu ajutorul formulelor (26) — (31) se pot calcula entalpiile libere de exces :

$$\Delta G_1^E = RT \ln \gamma_1\,;\ \Delta G_2^E = RT \ln \gamma_2\,;\ \Delta G^E = X_1\,\Delta G_1^E + X_2 \Delta G_2^E\ ; \tag{32}$$

— pentru $t = 650°C$:

$$\Delta G_1^E = 17{,}64\ RT \ln \frac{3\sqrt{3}\ X_1}{(1+2X_1)\sqrt{1 + 2X_1}} = 32.354 \ln \frac{3\sqrt{3}\ X_1}{(1 + 2X)\sqrt{1 + 2X_1}}, \tag{33}$$

$$\Delta G_2^E = -\,8{,}82\ RT \ln (1 + 2X_1) = -\,16\,177 \ln (1 + 2X_1), \tag{34}$$

$$\Delta G^E = 32354 \left[X_1 \ln \frac{3\sqrt{3}\ X_1}{1 + 2X_1} - \ln \sqrt{1 + 2X_1} \right]; \tag{35}$$

— pentru $t = 700°C$:

$$\Delta G_1^E = 30724 \ln \frac{3\sqrt{3}\ X_1}{(1+2X_1)\sqrt{1 + 2X_1}}\,;\ \Delta G_2^E = -\,15362 \ln (1 + 2X_1), \tag{36}$$

$$\Delta G^E = 30724 \left[X_1 \ln \frac{3\sqrt{3}\ X_1}{1 + 2X_1} - \ln \sqrt{1 + 2X_1} \right]; \tag{37}$$

— pentru $t = 750°C$:

$$\Delta G_1^E = 20694 \ln \frac{3\sqrt{3}\, X_1}{(1+2X_1)\sqrt{1+2X_1}}\ ;\ \Delta G_2^E = -10347 \ln (1+2X_1), \quad (38)$$

$$\Delta G^E = 20694 \left[X_1 \ln \frac{3\sqrt{3}\, X_1}{1+2X_1} - \ln \sqrt{1+2X_1} \right] \quad (39)$$

Pentru calcularea entropiilor de exces se utilizează următoarele relații :

$$\Delta S_1^E = -\left(\frac{\partial \Delta G_1^{*E}}{\partial T}\right);\ \Delta S_2^E = -\left(\frac{\partial \Delta G_2^{*E}}{\partial T}\right);\ \Delta S^E = -\left(\frac{\partial \Delta G^{*E}}{\partial T}\right). \quad (40)$$

În acest scop, pe baza ecuațiilor ΔG_1^E, ΔG_2^E, $\Delta G^E = f(X_1, X_2)$, stabilite la cele trei temperaturi (33) — (39), se determină funcțiile ΔG_1^{*E}, ΔG_1^{*E}, $\Delta G^{*E} = f(T, X_1, X_2)$ prin metoda celor mai mici pătrate :

$$\Delta G_1^{*E} = (0{,}244\ T^2 - 592\ T + 372\,340) \ln \frac{3\sqrt{3}\, X_1}{(1+2X_1)\sqrt{1+2X}} \quad (41)$$

$$\Delta G^{*E}_2 = -(0{,}122\ T^2 - 296\ T + 186\,170) \ln (1+2X_1), \quad (42)$$

$$\Delta G^{*E} = (0{,}244\ T^2 - 592\ T + 372\,340) X_1 \ln \frac{3\sqrt{3}\, X_1}{1+2X_1} - \ln \sqrt{1+2X_1}. \quad (43)$$

Combinînd relațiile (41) — (43) cu (40), se obține

$$\Delta S_1^E = (592 - 0{,}488\ T) \ln \frac{3\sqrt{3}\, X_1}{(1+2X_1)\sqrt{1+2X_1}}, \quad (44)$$

$$\Delta S_2^E = (0{,}244\ T - 296) \ln (1+2X_1), \quad (45)$$

$$\Delta S^E = (592 - 0{,}488\ T)\left(X_1 \ln \frac{3\sqrt{3}\, X_1}{1+2X_1} - \ln \sqrt{1+2X_1} \right) \quad (46)$$

Prin urmare, prin intermediul acestor considerații termodinamice s-au stabilit o serie de ecuații cu ajutorul cărora se pot determina unele mărimi termodinamice și caracteristicile fizico-chimice ale fazelor lichide (la eliminarea As) la rafinarea termică a plumbului. În felul acesta au fost posibile aprecierea cantitativă a fazelor de echilibru și stabilirea interdependenței dintre randamentul de eliminare a As și ceilalți factori tehnologici ai procesului de rafinare termică a plumbului brut.

BIBLIOGRAFIE

1. Fl. Oprea, D. Taloi, Rev. Chim., *1* (1972).
2. A. D. Zunkel, A. H. Larson, Trans. TMS-AIME, **239**, 1771—1775 (1967).
3. C. Wagner, *Termodinamika splavov* (trad. din l. engleză), Moskva, 1957.
4. A. Hald, *Matematiceskaia statistika s techniceskimi prilojeniami* (trad. din l. engleză), Moskva, 1956.
5. A. G. Worthing, J. Geffner, *Prelucrarea datelor experimentale*, București, Edit. tehnică, 1959.

CORELAȚIA DINTRE RANDAMENTUL DE CURENT ȘI FACTORII TEHNOLOGICI ÎN ELECTROMETALURGIA ALUMINIULUI

NICOLAE PANAIT
Institutul politehnic București

În lucrare se pune în evidență influența factorilor tehnologici asupra randamentului de curent din cuvele industriale de obținere a aluminiului. Pe baza considerațiilor teoretice efectuate, se dau o serie de ecuații cu ajutorul cărora se pot determina operativ randamentul de curent și caracteristicile de funcționare a cuvelor de electroliză. În modul acesta se remarcă faptul că, deși se pot obține unele foloase prin sesizarea randamentului de curent cu ajutorul analizei de gaze și prin ajustarea poziției anozilor în anumite limite, condițiile optime se vor realiza numai dacă concentrația de alumină, temperatura băii și compoziția topiturii sînt stabilizate la valorile optime ale procesului.

1. INTRODUCERE

Trecerea curentului electric prin electroliți topiți conduce la separarea pe electrozi a unor substanțe ale căror cantități se determină după legea lui Faraday:

$$m = q \cdot I \cdot \tau, \tag{1}$$

unde m este cantitatea de substanță separată pe electrod, q echivalentul electrochimic, I intensitatea de curent și τ timpul de desfășurare a electrolizei.

Abaterile de la această lege, observate în practică, se datoresc fie faptului că nu toată cantitatea de electricitate utilizată este folosită integral pentru separarea electrolitică a substanței date, fie faptului că substanța care se separă din procesele secundare trece din nou în stare ionică sau se pierde pe cale mecanică.

Pentru caracterizarea modului de utilizare a curentului a fost introdus un coeficient η, denumit randament de curent. Valoarea acestuia este dată de expresia

$$\eta = \frac{q_1}{q_2} \cdot 100\%, \tag{2}$$

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 135–145, 1972

unde q_1 reprezintă cantitatea practică de substanţă depusă, iar q_2 cantitatea teoretică care rezultă conform legii lui Faraday.

Noţiunea de randament de curent prezintă o importanţă practică deosebită. Acesta influenţează nu numai productivitatea cuvelor de electroliză, dar şi factorii legaţi de economia de energie electrică, prin intensificarea producţiei de metal. Prin urmare, cunoaşterea şi determinarea precisă a randamentului de curent la cuvele industriale de obţinere a aluminiului constituie o problemă curentă şi obligatorie în practica mondială.

2. EXPRESII MATEMATICE ALE RANDAMENTULUI FUNCŢIE DE DIVERŞI FACTORI

Problema determinării operative a caracteristicilor funcţionării unei cuve industriale, în special a randamentului de curent, a interesat întotdeauna atît pe cercetători, cît şi pe producători. În acest sens sînt cunoscute o serie de expresii matematice care conţin constante empirice stabilite pe baza datelor experimentale obţinute în uzinele de profil. La redarea acestor expresii se vor utiliza următoarele notaţii: η — randament de curent exprimat în fracţii de unitate; D_k — densitatea catodică de curent (A/cm²); D_a — densitatea anodică de curent (A/cm²); q — echivalentul electrochimic; k, n, K — coeficienţi constanţi; l — distanţa dintre electrozi; i — intensitatea de curent (A).

Prima relaţie cunoscută aparţine lui Lorenz [1] şi are următoarea formă:

$$\eta = \frac{K}{i^n}. \tag{3}$$

Întrucît la intensitatea critică de curent, $\eta = 0, K$ devine egal cu i_0^n, iar expresia (3) devine

$$\eta = \left(\frac{i_0}{i}\right)^n. \tag{4}$$

Pentru utilizarea ecuaţiei trebuie găsită experimental valoarea lui i_0 şi aleasă astfel o valoare pentru n care să permită obţinerea pentru randamentul de curent a unor valori apropiate între cea experimentală şi cea calculată. După datele lui Appelberg [2], acest coeficient variază între limitele 0,48—0,68.

O relaţie analogă este dată ceva mai tîrziu de Drossbach [3], [4]:

$$\eta = 1 \quad \frac{c}{q} = 1 - \frac{1}{D^{0,55}}, \tag{5}$$

unde c exprimat în grame reprezintă pierderea de metal pe 1 cm² de catod într-o secundă, iar valoarea sa depinde de densitatea de curent şi

de distanța dintre electrozi și temperatură. De remarcat că în această relație valoarea lui c nu exprimă dependența reală față de condițiile care influențează asupra randamentului de curent.

Mai tîrziu, Alabișev [5] a propus o expresie în care a luat în considerație fenomenul de difuzie ca factor principal ce condiționează pierderea de metal în topitură :

$$\eta = 1 - \frac{b}{D_k}, \tag{6}$$

unde b (în grame) reprezintă pierderea de metal în timpul electrolizei.

Interesul practic cel mai ridicat este dat de formula empirică a lui Abramov [6], care indică dependența randamentului de curent de densitatea de curent și de distanța dintre electrozi în felul următor :

$$\eta = K^{\frac{1}{Dl}}, \tag{7}$$

$$D = \sqrt{D_a \cdot D_k},$$

în care

$$K = \left(\frac{t_2 - t}{t_2 - t_1}\right)^n,$$

iar t_2 este temperatura de fierbere a electrolitului (în °C), t_1 temperatura de topire a electrolitului (în °C) și t temperatura de electroliză.

În cazul electrolizei topiturilor de criolit-alumină, $n = 9$, iar valoarea constantei K în domeniul de temperatură cel mai indicat de 940—960°C este cuprinsă între 0,7 și 0,8.

Indiferent de principalele lipsuri ale acestei relații, relevate de mulți autori [7]—[9], ea poate fi utilizată practic într-un domeniu nu prea mare, reflectînd satisfăcător dependența randamentului de curent de densitatea de curent și de distanța dintre electrozi.

Vasiliev [6] a propus o altă relație empirică, tot pe baza unor date experimentale,

$$\eta = 1 - \frac{k}{\sqrt{D}\sqrt[3]{l}}. \tag{8}$$

Rotianin [8], [9] a considerat o altă dependență a randamentului de curent față de densitatea de curent și de distanța dintre electrozi și temperatură.

$$\eta = 1 - \frac{D_{cr}^{K}}{D^{K}}, \tag{9}$$

unde D_{cr} (A/cm^2) reprezintă densitatea critică de curent la care pierderile de metal în unitatea de timp sînt egale cu cantitatea de metal îndepărtat ($\eta = 0$).

Lipsa principală a formulei lui Abramov $\eta = K^{D^{\frac{1}{l}}}$, după părerea lui Rotianin, este aceea că randamentul de curent este egal cu zero numai atunci cînd densitatea de curent este egală cu zero, lucru care nu corespunde cu datele experimentale. Din această cauză, Rotianin a introdus noţiunea de densitate critică de curent D_{cr}, la care pierderile de metal în unitatea de timp sînt egale cu cantitatea de metal ce se îndepărtează de la catod şi, prin urmare, randamentul de curent este egal cu zero. Pentru $k = 0{,}55$, această ecuaţie se transformă, obţinînd ecuaţia lui Lorenz. Dar în ecuaţia lui Rotianin, k primeşte diferite valori, care depind de forma cuvei de electroliză şi de temperatură. În continuare, expresia matematică poate fi transformată prin introducerea lui D', care reprezintă raportul dintre densitatea de curent D la care se desfăşoară electroliza şi densitatea de curent (D_{cr}) :

$$D' = \frac{D}{D_{cr}} \cdot \tag{10}$$

Semnificaţia fizică a constantei k se determină din următoarea ecuaţie :

$$K = \left(\frac{\partial \eta}{\partial D'}\right) D' = 1, \tag{11}$$

unde K reprezintă tangenta unghiului de înclinare a curbei $\eta - D'$ în punctul care corespunde pentru $D' = 1$, adică în punctul unde randamentul de curent poate să aibă o valoare pozitivă.

Pentru dependenţa randamentului de curent de distanţa dintre electrozi, Rotianin a propus următoarea ecuaţie :

$$\eta = 1 - \frac{(D^0_{cr})^k}{D^k} \cdot \frac{1}{l^k} \cdot \tag{12}$$

Relaţiile propuse de Rotianin se pot încadra, împreună cu cea indicată de Alabişev, între acelea care prezintă o bază reală şi, după cum s-a arătat, indică just pierderile ce nu depind de curent. Se mai pot menţiona relaţiile destul de recente propuse de Maşoveţ şi Reviazan [10], care au următoarea formă :

$$\eta = 1 - \left(\frac{A e^{-\frac{B}{T}}}{D\, l}\right)^k \tag{13}$$

$$\eta = 1 - \frac{i'_2 - 2\, i'_3}{i'_0} = 1 - \frac{k_1\, \varepsilon + \text{const}_1}{k_2 \varepsilon - \text{const}_2},$$

în care A și B sînt constante, k funcție de temperatură, T temperatura în °K, K_1 și K_2 constante, ε potențial de la catod, $i'_0 = i'_1 + i'_2 + i'_3$ curentul total, i'_1 curentul din procesul $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$, i'_2 curentul din procesul $Al^{+3} + 2e \rightarrow Al^{+}$, i'_3 curentul din procesul $Al^{+} + e \rightarrow Al$.

3. METODE DE DETERMINARE A RANDAMENTULUI DE CURENT

Calcularea randamentului real de curent la electrolizoarele industriale prezintă dificultăți, deoarece cantitatea de metal ce se găsește în încărcătura electrolizorului nu rămîne constantă, ea modificîndu-se în funcție de mai mulți factori. Pentru aceasta, pentru calculul randamentului de curent real la determinarea perioadei de timp este necesar să se știe cantitatea de metal din electrolizor la începutul și sfîrșitul acestei perioade.

a) *Metoda indicatorilor* se remarcă prin aceea că în metalul care se găsește în electrolizor se adaugă cantitățile cunoscute de alte elemente (de exemplu Cu, Si, Mn) și se determină astfel conținutul acestor elemente în Al, calculîndu-se randamentul de curent după ecuația

$$\eta_T = \frac{(A - K) - \left[\dfrac{m\,(100 - C_1)}{C_1 - C} - \dfrac{m'\,(100 - C_2)}{C_2 - C}\right]}{0{,}336\ I\tau \cdot 10^{-3}}, \qquad (14)$$

unde η_T reprezintă randamentul de curent (în %), I intensitatea de curent a electrolizorului (A), τ intervalul de timp, în decursul căruia se determină randamentul de curent (ore), A cantitatea de metal extras din electrolizor în perioada de timp τ (kg), K cantitatea de indicator (de exemplu Cu) în metalul extras la reținerea acestei cantități în el, ce se conține în metalul electrolitic (kg), m cantitatea de indicator introdus în metal la începutul perioadei (kg), m' cantitatea de indicator introdus în metal, la sfîrșitul perioadei (kg), C_1 conținutul global al indicatorului în metal la începutul perioadei (%), C_2 conținutul global al indicatorului în metal la sfîrșitul perioadei (%), C și C_1 conținutul inițial al indicatorului în metal ce corespunde la începutul și, respectiv, sfîrșitul perioadei (%).

Precizia acestei metode crește odată cu micșorarea erorilor la determinarea concentrației indicatorului în metal, cu mărirea cantității de indicator introdus și intervalul de timp în decursul căruia se fac măsurătorile pentru determinarea randamentului de curent. După datele din lucrarea [11], la adaosul de 24 kg Cu în electrolizor la intensitatea de curent de 24 kA, eroarea maximă absolută la determinarea randamentului de curent este de $\pm 0{,}87\%$ (la o durată de experimentare de 28 de zile); analiza a utilizat metodele chimice.

La determinarea randamentului de curent după scăderea concentrației la introducerea indicatorilor în metal (de exemplu la perioada dintre 2 extrageri de metal) se poate utiliza ecuația

$$\eta_T = \frac{m\,(100 - C)\quad (C_1 - C_2)}{0{,}336\ I\tau\,(C_2 - C)\,(C_1 - C) \cdot 10^3}, \qquad (15)$$

unde η_T reprezintă randamentul de curent, exprimat în metal (în %), m cantitatea de indicator introdus în metal (kg), C concentraţia iniţială de indicator în metal (%), C_1 concentraţia globală a indicatorului în metal la începutul perioadei, după introducerea indicatorului (%), C_2 concentraţia globală a indicatorului de metal după efectuarea electrolizei în timp de τ (ore), I intensitatea de curent la electroliză (A).

La utilizarea ca indicatori a elementelor radioactive (Co, Zr, Au şi altele), randamentul de curent se calculează cu relaţia

$$\eta_T = \frac{A - \left[Q_{a1} \frac{n_{a1}}{1000\, n_M} - Q'_{a1} \frac{n'_{a1}}{1000\,(n_M^K - n_M^H)} \right]}{0{,}335\, I\, \tau \cdot 10^{-3}}, \qquad (16)$$

unde η_T reprezintă randamentul de curent, fracţii unitare, A cantitatea de metal extras din electrolizor după trecerea timpului τ (ore) (kg), Q_{a1}, Q'_{a1} cantităţile de prealiaj radioactiv introdus în metal corespunzînd la începutul perioadei şi sfîrşitul ei (g), n_{a1} activitatea specifică a prealiajului la începutul perioadei (imp/min, g), n_M activitatea specifică a probei de metal la începutul perioadei (imp/min, g), n'_{a1} activitatea specifică a prealiajului la sfîrşitul perioadei (imp./min, g), n_M^K activitatea specifică a probei de metal la sfîrşitul perioadei (imp/min, g), n_M^H activitatea iniţială a probei de metal la sfîrşitul perioadei (după introducerea prealiajului), (imp/min, g), I intensitatea de curent (A).

b) *Determinarea randamentului de curent după compoziţia şi volumul gazelor anodice evacuate* :

$$\eta_T = K\,(100 + \%\,CO_2)\,\frac{V \cdot P}{I\,\tau\,(273 + t)}, \qquad (17)$$

unde

$$K = \frac{2 \cdot 26{,}8 \cdot 273}{22{,}4 \cdot 760 \cdot 10^5} = 859{,}54 \cdot 10^{-8},$$

iar % CO_2 este conţinutul de CO_2 în gazele anodice, V volumul de gaze evacuate (CO_2 + CO) la presiunea P, mm col Hg şi temperatura (t°C) pentru timp τ (exprimat în ore, m^3), P presiunea atmosferică, mm col Hg, I intensitatea de curent (A).

Această metodă, deocamdată, nu a căpătat utilizare din cauza greutăţii determinării volumului real de gaze anodice care se degajă la electroliză.

Pentru determinarea randamentului de curent după compoziţia gazelor, Pearson şi Weddington [12] au dat relaţia

$$\eta_T = 50 + 1/2\,\%CO_2, \qquad (18)$$

unde η_T reprezintă randamentul de curent şi % CO_2 concentraţia CO_2 în gazele anodice, recalculate la 100% (CO_2 + CO = 100%).

Ecuația de mai sus are o bază reală și este valabilă numai în acele cazuri în care prezența CO în gazele anodice condiționează excluderea posibilității de oxidare a produselor catodice (Al, Na, AlF, NaF) cu gazele ce conțin CO_2. Efectiv, acest CO se formează ca urmare a oxidării nu numai a produselor catodice, ci și a cărbunelui anodului sub nivelul electrolitului și spumei (după reacția $C + CO_2 = 2\,CO$). De aceea calculul randamentului de curent după ecuația $\eta_T = \frac{(n + 1{,}5)\,(2 - x)}{3}$ referitor la cuvele de electroliză industriale cu anozi continui dă rezultate acoperitoare. Beck [13], extrăgînd din rezultatele măsurătorilor de randament de curent și compoziția gazelor din cuve ce lucrează la o intensitate de 10 K A, a dedus ecuația

$$\eta_T = g\,[50 + 1/2\%CO_2] - z, \tag{19}$$

în care g este un coeficient care exprimă gradul de interacțiune a gazelor cu CO_2, cu anodul de cărbune și egal cu $2\left[\frac{100 + f\,(\%\text{ inițiale de } CO_2)}{100 + \%\text{ inițiale de } CO_2}\right]$, z un coeficient care ține cont de alte pierderi de metal (sau curent) nelegate de oxidarea acestuia cu produsele anodice, iar f fracțiunea de CO_2 redusă de carbon.

După datele lui Beck, coeficientul g se modifică cu temperatura anodului calcinat pentru electrolizoare cu anozi precopți: la 959°C, $g = 1{,}070$, la 1 070°C, $g = 1{,}040$ și la 1 150°C, $g = 1{,}020$. Beck presupune că valoarea z depinde într-un grad însemnat de indicele de criolită și nu trebuie să fie mai mică de 3,5%. Această ecuație poate fi perfecționată pentru uz industrial introducînd și corecții pentru diferite reacții secundare, cum ar fi:

— intrarea oxigenului din atmosferă și reacția din care rezultă oxizii de carbon;

— bioxidul de carbon obținut prin electroliză reacționează cu carbonul, rezultînd oxid de carbon;

— conductivitatea electronică paralel cu reacția electrolitică.

Luînd în considerare cele expuse, ecuația (19) va fi exprimată astfel:

$$\eta_T = g\left[50 + \frac{\%\,CO_2}{2} - z\right]\left[1 - \frac{z'}{100}\right], \tag{20}$$

n care se admite că z este suma procentelor curentului consumat de conductibilitatea electronică și pentru oxidarea directă la anod a substanțelor reduse. Corecțiile pentru aerul intrat în sistem au fost introduse într-o ecuație sub următoarea formă [14]:

$$\eta_T = \frac{100\left[\%CO_2 + \frac{\%CO}{2} - (0{,}268\,\%N_2 - \%O_2)\right]z}{\%CO_2 + \%CO - \alpha C_A(0{,}268\%N_2 - \%O_2) - c} \tag{21}$$

unde z reprezintă fracţiunea de curent transportat electrolitic, α fracţiunea de oxigen din aerul intrat în sistem care reacţionează cu carbonul, C_A numărul de moli de carbon care reacţionează cu fiecare mol de O_2 atmosferic, c este o corecţie pentru CO format prin gazeificarea carbonului din anod cu CO_2 (numeric egal cu volumul de gaz produs care este în exces faţă de cel teoretic, considerînd CO_2 produs primar).

Din lucrarea [15], z poate fi considerat ca avînd practic valoarea egală cu 1, deoarece conductibilitatea electronică este în mod normal mică.

În cuvele industriale, c nu se poate practic măsura. Aceiaşi autori descriu o metodă empirică pentru a obţine o măsură a acestui factor folosind media randamentului de curent calculată pe o perioadă de timp şi rezultatul analizelor de gaze rezultate la o cuvă într-o anumită perioadă. Întrucît factorul determinat prin această metodă include şi alţi factori decît factorul teoretic, el este notat cu C' în ecuaţia simplificată.

$$\eta_T = \frac{100\left[\%CO_2 + \frac{\%CO}{2} - (0{,}268\%\,N_2 - \%O_2)\right]}{\%CO_2 + \%CO - 2\,(0{,}268\%\,N_2 - \%O_2) - C'}, \tag{22}$$

în care

$$C' = 100\left[\frac{\%\eta_T \text{ mediu calculat} - \%\eta_T \text{ mediu din analiza gazelor}}{\%\eta_T \text{ mediu calculat}}\right]. \tag{23}$$

Korobov a întocmit dependenţa randamentului de curent de compoziţia gazelor anodice sub forma următoarei ecuaţii care prezintă o bază reală :

$$\eta_T = \frac{(n + 1{,}5)\,(2 - x)}{3}, \tag{24}$$

unde n este cantitatea de cărbune ce se consumă după reacţia $C + CO_2 = 2\,CO$, x conţinutul de CO în gazele anodice, în fracţii unitare.

Dependenţa reală cea mai generală a randamentului de curent de compoziţia gazelor este dată de Kostiukov [16].

$$\eta_T = \frac{1 + (N_{CO_2} + n_{CO_2})}{2}(1 - K + 4a), \tag{25}$$

sau

$$\eta_T = \frac{1 + (N_{CO_2} + n_{CO_2})}{2}\eta_c, \tag{26}$$

unde N_{CO_2} reprezintă partea volumică a CO_2 în gazele anodice, n_{CO_2} partea de CO_2 în gaze care se consumă după reacţia $H_2 + CO_2 = H_2O + CO$ la scăderea părţii de CO_2 care apare la oxidarea CO cu oxigenul din aer şi anod, K partea de metal pierdut (curent) nelegată de oxidarea Al de

către CO_2, a consumul de oxigen după reacția $C + CO_2 = 2CO$, (g, at/1 F), $\eta_c = 1 - K + 4\ a$ consumul de carbon cu gazele din cauza curentului în părți unitare.

La $K = 0$, $n_{CO_2} = 0$ și $a = 0$, relația (26) se transformă în ecuația lui Pearson și Weddington. Această ecuație conține în fond două necunoscute (η_T și η_C); de asemenea, N_{CO_2} poate fi ușor măsurat și n_{CO_2} poate fi apreciat cu o precizie mulțumitoare. De aceea ea poate fi utilizată pentru determinarea randamentului de curent doar în acele cazuri în care valoarea η_c se păstrează constantă pentru acele construcții de cuve la care regimul tehnologic rămîne constant și anodul prezintă stabilitate. Valoarea η_c poate fi găsită din ecuația de mai sus cu utilizarea unor date medii a compoziției gazului și randamentul de curent al seriei de cuve de electroliză la un interval de timp suficient de mare și de asemenea cu utilizarea unor date despre viteza de ardere a anodului la consumul de masă anodică.

4. POSIBILITĂȚI DE CONTROL AL CUVELOR DE ELECTROLIZĂ PRIN ANALIZA GAZELOR

În ultimii ani, în legătură cu dezvoltarea și folosirea rapidă a lucrărilor de automatizare, problema controlului automat al valorii instantanee a randamentului de curent în cuvele industriale de aluminiu a devenit deosebit de actuală. Datorită faptului că este aproape imposibil a practica o metodă directă de control, mulți cercetători și-au îndreptat atenția asupra elaborării unor metode indirecte, de exemplu determinarea randamentului de curent pe baza procesului anodic, prin gazele anodice. Principial a fost posibilă realizarea controlului operativ al randamentului de curent cel puțin prin două procedee. Primul procedeu, fiind destul de precis, a căpătat o largă răspîndire în practica de laborator. El se bazează pe faptul că, în urma reacțiilor secundare care conduc la pierderile de metal (și care duc deja la reducerea randamentului de curent față de valoarea teoretică), are loc o reducere echivalentă a randamentului de curent pentru oxigenul legat, adică reducerea corespunzătoare a conținutului în gazele anodice din compușii cu carbon. Dar aplicarea acestui procedeu în cuvele industriale nu conduce la rezultate mulțumitoare explicate în general prin dificultățile măsurării debitului de gaze anodice degajate, fără pierderile acestora și fără diluarea cu aer. Al doilea procedeu de determinare a randamentului de curent se bazează pe relația propusă de către Pearson și Weddington, care corelează concentrația bioxidului de carbon în gazele anodice cu randamentul de curent, și anume:

$$\eta_T\,(\%) = 50 + 1/2\ (\%CO_2).$$

La deducerea acestei relații s-a admis că bioxidul de carbon este produsul anodic inițial al electrolizei și că unica sursă de pierdere a metalului și a prezenței CO în gazele anodice o constituie oxidarea aluminiului cu bioxidul de carbon conform reacției

$$2\ Al + 3\ CO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 3\ CO. \qquad (27)$$

Controlul experimental efectuat de către Pearson şi Weddington a arătat că diferenţele dintre valorile reale şi cele calculate ale randamentului de curent nu sînt însemnate. Aproximativ aceleaşi rezultate au fost obţinute şi de alţi cercetători la determinarea randamentului de curent la electroliza topiturilor de criolit-alumină în condiţii de laborator.

Dar, spre deosebire de practica de laborator, condiţiile industriale indică valori diferite. Astfel, conform datelor lui Pearson, randamentul de curent al cuvelor industriale, calculat pe baza compoziţiei gazelor anodice, variază cu $\pm 1\%$ faţă de randamentele determinate pe baza metalului obţinut. Aproximativ, aceleaşi rezultate le-a obţinut şi Pruvot [17]. Revazian [18] şi alţi cercetători au găsit că valorile randamentului de curent, calculate după relaţia (18), sînt întotdeauna mai scăzute decît rezultatele de uzină. Cauza principală a acestui fapt este considerată a fi reducerea concentraţiei de CO_2 conform reacţiei lui Boudoire, dar şi existenţa unor reacţii secundare, care pot fi surse de erori la aplicarea formulelor existente.

O problemă care creează în continuare dificultăţi cercetătorilor este legată de lipsa unei metode pentru determinarea randamentului de curent pentru perioade de timp foarte scurte. Practica actuală foloseşte înregistrarea cantităţii de metal propusă pe o perioadă lungă pentru calcularea exactă a raportului dintre randamentul de curent şi compoziţia gazului anodic. Aceste date de producţie reprezintă randamentul mediu de curent într-o gamă de condiţii, însă nu confirmă exactitatea determinării randamentului de curent la un moment dat plecînd de la compoziţia gazului anodic.

Unul dintre scopurile controlului perfecţionat al procesului este stabilizarea parametrilor de lucru la nivelul optim pentru a se realiza randamentul de curent maxim compatibil cu considerentele economice. În practica industrială actuală, conţinutul de alumină şi temperatura electrolitului variază ciclic din cauza alimentării pe şarje cu alumină; ele pot varia la întîmplare datorită lipsei de sesizare şi control. Richards şi Hamplin au ilustrat natura ciclică a randamentului de curent în practica industrială, constatînd o variaţie de 6% între adăugările de alumină. Împreună cu datele despre ceilalţi parametri, analiza gazelor constituie un instrument preţios de evaluare pentru studiul condiţiilor în fiecare cuvă şi pentru aprecierea schimbărilor ce trebuie făcute în procesul tehnologic.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Lorentz, *Electroliza sărurilor topite*, Leipzig, 1905.
2. A. Apelberg, Z. anorg. chem., *36*, 36 (1903).
3. P. Drossbach, Metall u. Erz., **40**, 180 (1934).
4. P. Drossbach, Metall u. Erz. **17**, 427 (1928).
5. A. F. Alabişev, J. Prik. X. **20**, 558, 597 (1947).
6. G. A. Abramov ş. a., *Bazele teoretice ale electrometalurgiei aluminiului*, Metallurghizdat, Moscova, (1953).
7. S. I. Rempel, L. P. Xodak, *Țvet. met.*, *2*, 37 (1951).
8. A. L. Rotianin, J. Prik. X., **21**, 755 (1948).

9. A. L. Rotianin, J. Prik. X., *26*, 1 085 (1953).
10. V. P. Maşoveţ, A. A. Reviazan, Trudî VAMI, 39, Metallurghizdat, 274 (1957).
11. D. Taylor, *Măsurarea radiațiilor radioactive*, Atomizdat, 1959.
12. T. Pearson, D. Weddington, Disc. Farad. Soc., *1* (1947).
13. T. B. Beck, J. Electrochem. Soc., **106**, *8*, 710 (1959).
14. H. Schmitt, *Extractive Metallurgy of Aluminium*, vol. 2, Interscience, New York, 1963, p. 169—183.
15. *Ibidem*, 51—63.
16. A. A. Kostiukov, Ţvet. met., *3*, 37 (1963).
17. E. Pruvot, Aluminio, *6* (1953).
18. A. A. Revazian, Trudî VAMI, *44*, Leningrad (1960).

CERCETĂRI PRIVIND INFLUENȚA TEMPERATURII DE ÎNCĂLZIRE ȘI A CONDIȚIILOR DE RĂCIRE ASUPRA CANTITĂȚII DE AUSTENITĂ REZIDUALĂ ÎN OȚELURILE DE RULMENȚI

N. GERU, D. CHIRCĂ și M. URSACHE

Lucrarea studiază influența temperaturii de încălzire pentru austenitizare și a condițiilor de răcire asupra cantității de austenită reziduală ce se obține prin tratamentul termic cu călire în oțelurile de rulmenți. Cercetările sînt făcute pe oțeluri de tip RUL-1 și RUL-2 austenitizate la 790, 830, 900 și 950°C, cu durate de menținere diferite și răcite în medii cu diverse capacități de răcire.

Austenita reziduală s-a determinat pe cale magnetică prin măsurarea saturației magnetice pentru probele cu conținut ridicat de austenită reziduală, iar pentru probele cu conținut redus de austenită reziduală s-a aplicat o metodă magnetică diferențială.

Pentru verificare, pe unele probe asutenita a fost determinată și pe cale roentgenografică.
Rezultatele obținute aduc noi precizări cu privire la stabilirea parametrilor regimului de tratament termic pentru oțelurile de rulmenți.

1. INTRODUCERE

Unul dintre factorii importanți de care depinde comportarea în exploatare a rulmenților este cantitatea de austenită reziduală, un conținut ridicat de austenită avînd urmări negative atît în privința stabilității dimensionale, cît și asupra rezistenței la uzură.

La călirea oțelurilor de rulmenți, dat fiind conținutul ridicat în carbon și crom, se obține curent austenită reziduală, cantitatea acesteia depinzînd de o serie de factori, ca temperatura de austenitizare, durata de menținere la temperatura de austenitizare, viteza de răcire etc. Cunoașterea influenței pe care o manifestă diferiții factori asupra cantității de austenită reziduală obținută la călirea oțelurilor de rulmenți prezintă mare importanță la stabilirea condițiilor optime de tratament termic.

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 147–152, 1972

Prezenta lucrare îşi propune să aducă noi date cu privire la influenţa temperaturii de încălzire, la durata de menţinere şi la condiţiile de răcire asupra proporţiei de austenită reziduală în oţelurile de rulmenţi.

2. ALEGEREA MATERIALULUI, TRATAMENTELE APLICATE ŞI METODELE DE CERCETARE FOLOSITE

Cercetările au fost efectuate pe probe confecţionate din oţelurile RUL—1 şi RUL—2; compoziţia chimică a oţelurilor cercetate este dată în tabela 1. O parte din probe au fost încălzite pentru austenitizare o oră,

Tabela 1

Compoziţia chimică a probelor din oţelurile RUL—1 şi RUL—2

Tipul oţelului	Compoziţia chimică, %							
	C	Si	Mn	Cr	S	P	Ni	Cu
RUL-1	0,98	0,20	0,35	1,45	0,015	0,020	0,20	0,20
RUL-2	0,95	0,55	1,00	1,40	0,016	0,025	0,30	0,15

temperaturile de austenitizare alese fiind de 790, 830, 900 şi 950°C. După austenitizare, probele au fost răcite în apă sau în ulei, temperatura mediului de răcire fiind de 14 sau 25°C. Pentru a scoate în evidenţă influenţa duratei de încălzire asupra cantităţii de austenită reziduală o parte din probe au fost încălzite diferite durate (10, 20, 40 şi 60′) la 830°C, după care au fost călite în apă la 14°C. În sfîrşit, s-a aplicat în cazul oţelului RUL—1 şi un tratament termic apropiat de cel folosit industrial: încălzire la 830°C şi răcire în ulei la 80°C, urmată de răcire în apă la 25°C. Pe probele astfel tratate s-a determinat austenita reziduală prin metoda magnetică; pentru verificare, pe unele probe austenita reziduală s-a determinat şi roentgenografic.

Determinarea magnetică a austenitei reziduale în probele cu conţinut ridicat de austenită s-a făcut prin metoda descrisă în lucrarea [1], modificată astfel ca determinarea saturaţiei magnetice să se facă prin smulgerea probei din cîmp. Drept etalon s-a folosit o probă călită în aceleaşi condiţii ca proba cercetată, însă supusă unei răciri în azot lichid. Saturaţiile magnetice ale etaloanelor sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Saturaţiile magnetice ale probelor-etalon

Tipul oţelului	Temperatura de călire, °C			
	790	830	900	950
	Saturaţia magnetică, Wb/m^2			
RUL-1	1,860	1,920	1,940	1,960
RUL-2	1,800	1,905	1,940	—

Austenita reziduală s-a calculat cu ajutorul relației

$$\%A = \frac{4\pi I_{s\ et.} - 4\pi I_{s\ pr.}}{4\pi I_{s\ et.}} \cdot 100, \qquad (1)$$

unde $4\pi I_{s\ et.}$ este saturația etalonului, iar $4\pi I_{s\ pr.}$ este saturația probei.

Pentru determinarea austenitei reziduale în probele cu conținut scăzut în austenită, autorii au pus la punct o metodă magnetică diferențială, care, în principiu, constă în următoarele: într-o bobină de magnetizare care poate produce un cîmp magnetic suficient de mare pentru a asigura magnetizarea probei la saturație, se introduce o bobină de măsură alcătuită din două înfășurări egale, legate în opoziție; într-una din aceste înfășurări se introduce etalonul, iar în cealaltă proba de cercetat. Deviația $\Delta\alpha$ la variația magnetizării de la saturație la zero este

$$\Delta\alpha = \frac{nS}{C}(4\pi I_{s\ et.} - 4\pi I_{s\ pr.}), \qquad (2)$$

unde S este secțiunea probei și a etalonului, C constanta balistică a instalației și n numărul de spire al bobinei de măsură. Conținutul de austenită reziduală este deci egal cu

$$\%A = \frac{C}{nS} \cdot \frac{\Delta\alpha}{4\pi I_{s\ et.}} \cdot 100. \qquad (3)$$

Determinarea austenitei reziduale pe cale roentgenografică s-a făcut după intensitatea integrată a liniilor $(311)_\gamma$ și $(211)-(112)_\alpha$, prin metoda descrisă în lucrarea [2]. Notînd cu I_γ și I_α intensitatea integrată a acestor linii și cu R_γ și R_α produsele:

$$R_\gamma = \frac{1}{v_\gamma^2} |F_\gamma|^2 \cdot LP_\gamma \cdot p_\gamma \cdot e_\gamma^{-2M},$$

$$R_\alpha = \frac{1}{v_\alpha^2} |F_\alpha|^2 \cdot LP_\alpha \cdot p_\alpha \cdot e_\alpha^{-2M},$$

unde v_γ și v_α reprezintă volumele celulelor elementare ale austenitei și martensitei, F_γ și F_α factorii de structură corespunzători, LP factorul unghiular, p factorul de repetiție și e^{-2M} factorul de temperatură, procentul de austenită reziduală P va fi

$$\%P = \frac{R_\alpha \cdot I_\gamma}{R_\alpha \cdot I_\gamma + R_\gamma \cdot I_\alpha} \cdot 100. \qquad (4)$$

3. REZULTATELE OBŢINUTE

În tabela 3 sînt specificate tratamentele termice aplicate probelor din oţel RUL—1 şi conţinuturile de austenită reziduală determinate magnetic obţinute prin aceste tratamente, iar în tabela 4 aceleaşi date pentru probele din oţel RUL—2. Conţinutul în austenită reziduală al probelor din oţel RUL—1 călite după austenitizare o oră la 830°C în ulei la 80°C şi răcite în continuare în apă la 25°C este de 8,35%.

Tabela 3

Tratamentele termice aplicate probelor din oţel RUL—1 şi cantitatea de austenită reziduală, determinată pe cale magnetică

Temperatura de austenitizare, °C	Durata de încălzire, min	Mediul de răcire			
		apă		ulei	
		Temperatura mediului °C			
		14	25	14	25
		Austenita reziduală, %			
790	60	0,50	0,70	0,80	2,15
830	10	2,50	—	—	—
	20	2,90	—	—	—
	40	3,12	—	—	—
	60	3,40	3,96	5,28	7,82
900	60	8,69	9,70	10,70	13,50
950	60	12,40	13,40	16,75	19,60

Tabela 4

Tratamentele termice aplicate probelor din oţel RUL—2 şi cantitatea de austenită reziduală, determinată pe cale magnetică

Temperatura de austenitizare, °C	Durata de încălzire, min	Mediul de răcire			
		apă		ulei	
		Temperatura mediului °C			
		14	25	14	25
		Austenita reziduală, %			
790	60	—	—	1,65	2,50
830	60	4,00	5,55	8,18	9,70
900	60	7,34	10,80	12,90	14,20

Roentgenografic s-a determinat austenita reziduală pe probe de RUL—1 încălzite o oră la 950°C şi călite în ulei la temperatura de 25°C, obţinîndu-se 19,34% austenită reziduală, valoare foarte apropiată de cea determinată magnetic.

Analizînd datele arătate în tabelele 3 și 4, se constată o variație a conținutului de austenită reziduală în limite foarte largi în funcție de temperatura de austenitizare : în cazul probelor din oțel RUL—1 călite după menținere o oră la diferite temperaturi, conținutul în austenită reziduală variază între 10 și 20 de ori la o creștere a temperaturii de austenitizare de la 790 la 950°C.

Creșterea timpului de menținere la temperatura de austenitizare influențează în sensul măririi conținutului în austenită reziduală ; astfel, pentru oțelul RUL—1 austenitizat la 830°C și călit în apă cu temperatura 14°C, prin creșterea timpului de austenitizare de la 10 la 60 min se produce o creștere a conținutului de austenită reziduală de la 2,5 la 3,4%. Mai departe se constată că mediul de călire prezintă o influență însemnată : oțelul RUL—1 austenitizat o oră la 830°C conține 3,96% austenită reziduală la călirea în apă cu temperatura 25°C și 7,82% la călirea în ulei cu aceeași temperatură.

Pentru același mediu de călire se obțin diferențe pentru conținuturile de austenită reziduală în funcție de temperatura mediului de călire : la călirea în ulei cu temperatura de 14°C a unei probe din RUL—1 austenitizată o oră la 830°C s-a obținut 5,28% austenită reziduală, în timp ce prin călire în ulei cu temperatura 25°C s-a obținut 7,82% austenită reziduală. Efecte asemănătoare au fost constatate și în cazul oțelului RUL—2.

Cantitatea de austenită reziduală obținută la călirea de la o temperatură dată este influențată și de modul de răcire, răcirea continuă ducînd la cantități de austenită reziduală mai mici decît răcirea în trepte. Astfel, la călirea în apă cu temperatura 25°C, de la 830°C s-a obținut 3,96% austenită reziduală, în timp ce la călirea de la aceeași temperatură în ulei la 80°C și în continuare în apă la 25°C austenita reziduală reprezintă 8,35%. În sfîrșit, manganul și siliciul contribuie la creșterea procentului de austenită reziduală : în toate cazurile, în probele de oțel RUL—2 s-a obținut mai multă austenită reziduală decît în probele din oțel RUL—1 tratate în aceleași condiții.

4. CONCLUZII

Temperatura de austenitizare exercită o influență mare asupra conținutului în austenită reziduală din oțelurile de rulmenți, creșterea ei de la 790 la 950°C determinînd o creștere de 10 pînă la 20 de ori a procentului de austenită reziduală.

Creșterea duratei de menținere la temperatura de austenitizare determină mărirea conținutului de austenită reziduală. Astfel, pentru oțelul RUL—1 creșterea timpului de austenitizare de la 10 la 60 min a mărit conținutul de austenită reziduală cu aproximativ 50—60%.

Cantitatea de austenită reziduală obținută prin călire depinde puternic de natura mediului de răcire, constatîndu-se o creștere de aproximativ două ori a conținutului de austenită reziduală la călirea în ulei față de călirea în apă în aceleași condiții de austenitizare.

Temperatura mediului de călire influențează sensibil cantitatea de austenită reziduală ; de exemplu, se obține cu 30—50% mai multă auste-

nită reziduală la călirea în apă sau ulei cu temperatura de 25°C faţă de călirea în apă sau ulei cu temperatura de 14°C.

Datorită unui fenomen de stabilizare a austenitei, călirea în trepte duce la obţinerea unei cantităţi mai mari de austenită reziduală, comparativ cu călirea prin răcire directă în medii cu aceeaşi temperatură ca a treptei finale de la călirea în trepte.

Creşterea conţinutului de elemente de aliere, ca Mn şi Si, determină mărirea cantităţii de austenită reziduală obţinută în urma tuturor tratamentelor de călire.

BIBLIOGRAFIE

1. GERU N., *Instalaţie completă pentru studiul materialelor metalice în cîmpuri magnetice*, Metalurgia, *2*, 91 (1970).
2. GERU N., *Determinarea austenitei reziduale prin metoda roentgenografică*, Metalurgia *8*, 470 (1966).

INFLUENȚA DEFORMĂRII PLASTICE A AUSTENITEI STABILE (TTMTS) ASUPRA MECANISMULUI TRANSFORMĂRILOR LA REVENIREA UNUI OȚEL REFRACTAR COMPLEX ALIAT CU 12% Cr—Ni—Mo—V—Nb*

HILDEGARD HUBERT
Institutul politehnic București

Lucrarea aduce un aport teoretic la clarificarea naturii modificărilor structurale și substructurale care intervin la revenirea oțelurilor refractare cu 12% Cr stabilizate cu Mo—V—Nb sub influența aplicării tratamentelor termomecanice cu deformarea austenitei stabile (TTMTS). Pe baza unui studiu microstructural și roentgenostructural sistematic se evidențiază direct modificările calitative și cantitative care apar în diferite etape de revenire în privința substructurii matricei feritice (dimensiunile blocurilor în mozaic, densitatea de dislocații, mărimea tensiunilor de ordinul II) și a naturii, mărimii și morfologiei de formă și distribuție a fazelor de carburi aliate precipitate, în corelație cu durificarea importantă realizată, stabilă pînă la reveniri înalte.

Ca o finalizare inedită a studiului teoretic efectuat, se stabilesc concluzii importante cu caracter practic privind eficiența și deci oportunitatea aplicării TTMTS pentru îmbunătățirea proprietăților de refractaritate prin prisma efectului acestuia de creștere a stabilității la revenire (stabilizarea suplimentară a fazelor de carburi, sub o formă foarte dispersă, și a rețelei de dislocații din matricea feritică) pînă la temperatura de revenire finală a acestui oțel (670°C).

1. INTRODUCERE

Se știe că cel mai mare avantaj al aplicării tratamentului termomecanic la temperaturi superioare pragului de recristalizare (TTMTS) îl constituie creșterea considerabilă (între 25 și 40%) a caracteristicilor de rezistență, concomitent cu menținerea sau chiar creșterea (de 2—3 ori) a caracteristicilor de plasticitate [1]—[4]. De asemenea, ca efecte secun-

* Lucrarea reprezintă un extras din lucrarea de doctorat elaborată sub conducerea tov. prof. emerit dr. ing. Suzana Gâdea.

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 153—164, 1972

dare, deosebit de importante sînt înlăturarea fenomenului fragilității reversibile la revenire, creşterea rezilienţei la temperatura ambiantă şi la temperaturi coborîte, reducerea susceptibilităţii oţelurilor aliate de a fisura la călire etc. [1]—[7]. Cauzele acestor efecte nu au fost încă complet studiate şi lămurite, totuşi ele se atribuie modificării condiţiilor de precipitare şi coagulare a fazelor secundare în cursul revenirii [1].

De asemenea, deşi se preconizează că, în raport cu alte tratamente termomecanice (*ausforming*, *marforming*), schema TTMTS asigură o creştere a stabilităţii la revenire [2], acest efect nu a fost pînă în prezent analizat sistematic în toată complexitatea sa nici la oţelurile de construcţie slab aliate.

Aşa cum se subliniază şi în monografiile [1]—[4], care sintetizează stadiul actual al informaţiilor obţinute în domeniul tratamentelor termomecanice, cunoaşterea insuficientă a naturii modificărilor structurale care intervin la revenire în condiţiile aplicării TTMTS, precum şi a stabilităţii efectului de durificare realizat, reprezintă o lacună teoretică serioasă, care a îngrădit extinderea acestui procedeu tehnologic în practica industrială.

În special în cazul oţelurilor înalt aliate destinate a fi utilizate la cald, numai cunoaşterea exactă a sensului efectului TTMTS asupra stabilităţii structurilor după revenire înaltă atît în privinţa matricei feritice, cît şi a naturii şi morfologiei carburilor separate, cu alte cuvinte asupra stabilităţii la revenire, poate deschide perspective aplicabilităţii practice a acestui procedeu oţelurilor refractare martensitice. Astfel, deşi în cazul particular al oţelurilor refractare cu 12% Cr complex aliate s-au experimentat numeroase variante de tratament termomecanic [1], [8]—[10], efectul lor s-a verificat numai cantitativ din punctul de vedere al îmbunătăţirii caracteristicilor de rezistenţă la rece şi la cald (rezistenţa de durată, rezistenţa la fluaj, reducerea vitezei de fluaj); dintre ele s-au dovedit a fi cele mai eficiente TTMTS şi TMT (tratamentul mecano-termic fracţionat-repetat), care realizează o redistribuire convenabilă în reţele stabile a dislocaţiilor introduse prin deformare. Nu s-au efectuat însă studii structurale amănunţite privind modificările intervenite la revenire, şi în special stabilitatea la revenire creată de acest tratament, arătîndu-se numai necesitatea efectuării lor.

Scopul lucrării de faţă este de a prezenta rezultatele cercetărilor efectuate asupra unui oţel cu 12% Cr complex aliat cu Mo, Ni, V, Nb de tip REFRICEM, realizat de ICEM, privind mecanismul transformărilor la revenire sub influenţa deformării plastice prealabile a austenitei stabile (schema TTMTS), comparativ cu oţelul nedeformat (stare de referinţă). Pentru acest oţel, studii complete privind transformările la revenire, după tratamentul termic clasic, au fost efectuate în lucrarea [12]; totuşi, unele aspecte vor fi reluate şi prezentate numai pentru a avea un criteriu de comparaţie calitativ şi cantitativ pentru structurile modificate ce apar sub efectul aplicării TTMTS.

2. METODICA DE CERCETARE

Oţelul de tip Refricem II cercetat, elaborat într-un cuptor cu inducţie de 50 kg, are următoarea compoziţie chimică şi următoarele puncte critice : 0,19% C; 0,51% Mn; 0,55% Si; 11,97% Cr; 0,5% Mo; 0,33% V;

0,43% Nb; 1,01% Ni; 0,06% N_2; $Ac_1 = 774°C$; $Ac_3 = 875°C$; $M_s = 300°C$; $M_f = 150°C$.

După forjare și recoacere la 750°C/8 h, pătratele priză □ 35, □ 24,5 și □ 17 mm au fost supuse operației de TTMTS, și anume (fig. 1):

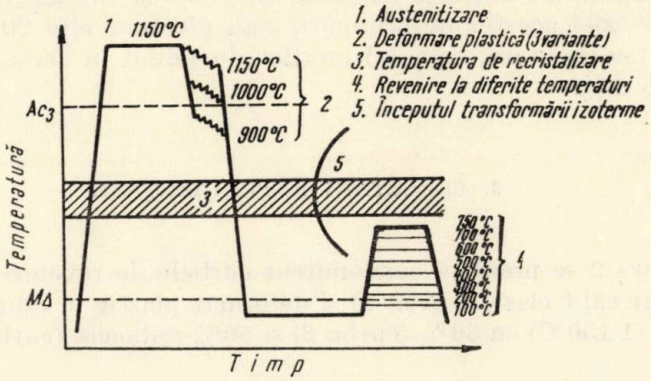


Fig. 1. — Schema de aplicare a TTMTS oțelului Refricem.

— austenitizare la 1150°C/1 h;
— laminare de la 1 150°C cu 30 și, respectiv, 50% reducere;
— călire în ulei (la un interval de 3—5″) de la temperatura de sfîrșit de laminare.

Alegerea parametrilor tehnologici ai TTMTS indicați s-a făcut pe baza rezultatelor unor verificări preliminare (prezentate în lucrarea [13]), care au demonstrat că numai pentru aceste condiții au loc o conservare și transmitere completă a efectului favorabil al deformării prealabile atît după călire, cît și după revenirea finală (670°C/3h) în structura oțelului, deși intervine o recristalizare de ordinul I (prin germinare) a austenitei.

Oțelul de referință s-a austenitizat și călit de la 1 150°C în ulei sau în aer (tratament termic clasic).

Analiza metalografică optică și electronică (la un microscop JEM 7 A), analiza roentgenostructurală (la un difractometru Siemens), precum și măsurătorile de duritate și microduritate (la un aparat PMT 3—100 g) s-au efectuat atît asupra stărilor călite (clasic sau TTMTS), cît și asupra stărilor revenite succesiv la 100, 200, 300, 400, 450, 500, 600, 670, 700 și 750°C timp de trei ore, iar pentru temperaturile de 500, 600 și 670°C și după mențineri de 25 și 100 de ore.

Determinarea valorilor cantitative ale elementelor substructurale pentru diferite etape de revenire, ca diametrul blocurilor în mozaic (D), densitatea de dislocații (ρ) și mărimea tensiunilor de ordinul II $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$, s-a efectuat după metodologia prezentată în lucrările [14]—[15], pe baza lățirii reale a liniilor de difracție (110), (211) ale martensitei.

Replicile de extracție, pregătite după o metodologie perfecționată [16], au mărit precizia analizei morfologiei carburilor din punctul de vedere al mărimii, al formei și al distribuției și au permis identificarea naturii lor prin microdifracție electronică.

Din cauza dficultăţilor de prelucrare a probelor pentru încercările mecanice (durităţi foarte mari la reveniri sub 600°C), aprecierea variaţiei proprietăţilor mecanice s-a efectuat numai prin măsurători de duritate prin metoda Vickers (HV 30), care a permis exprimarea într-o scară continuă a variaţiilor de duritate cuprinse între 650 şi 250 kgf/mm²; pentru creşterea preciziei acestor determinări, s-au efectuat cîte 20 de măsurători pentru fiecare stare, calculul erorilor dovedind în acest fel o eroare relativă sub 1%.

3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

În figura 2 se prezintă concomitent curbele de revenire ale oţelului complex aliat călit clasic (curba *1*) şi deformat plastic în domeniul austenitei stabile (1 150°C) cu 30% (curba *2*) şi 50% reducere (curba *3*), însoţit

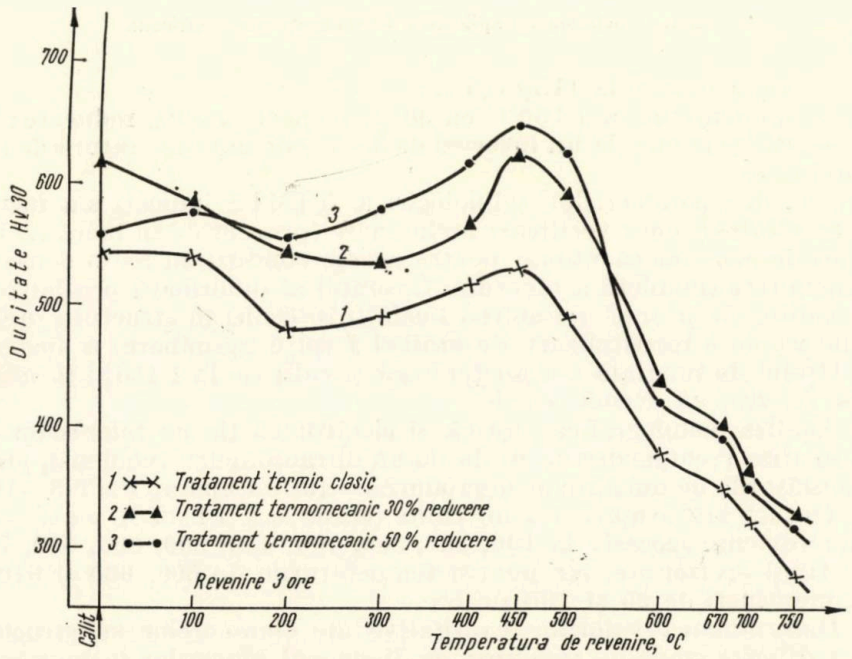


Fig. 2. — Variaţia durităţii în funcţie de temperatura de revenire (curbe de revenire).

de recristalizarea parţială (TTMTS). Se constată, cu excepţia unor mici abateri (curba *3*), menţinerea aceleiaşi succesiuni a etapelor de descompunere a martensitei, cu un decalaj pozitiv consecvent (de 50—100 HV) în favoarea stărilor TTMTS; creşterea substanţială, maximă pentru vîrful de durificare dispersă, a durităţii oţelului supus TTMTS în tot intervalul

de revenire (100—750°C) studiat confirmă, în primul rînd, existența unui efect important de durificare prin deformare și, în al doilea rînd, stabilitatea deosebită a acestui efect pînă la temperaturi înalte de revenire.

Pentru starea deformată cu 50% reducere (curba *3*) se constată o tendință ușoară de aplatisare a vîrfului de durificare secundară, în sensul menținerii ridicate a valorilor durităților (575—650 HV 30) pe un interval mai larg de temperaturi (300—500°C), după care însă duritatea scade ceva mai intens decît pentru starea deformată cu 30% reducere. Această comportare poate fi asociată cu rolul deformării plastice de a grăbi și intensifica procesele de descompunere a martensitei și de separare a carburilor aliate (durificare dispersă), astfel încît aceste procese practic se suprapun; tendința de stagnare a durității la reveniri joase se explică prin stadiul avansat de revenire atins încă după călire [13].

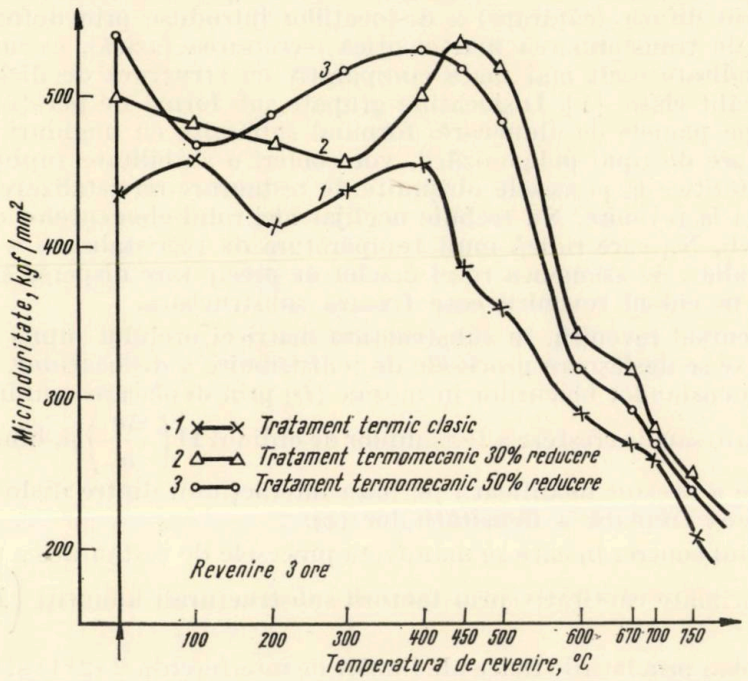


Fig. 3. — Variația microdurității în funcție de temperatura de revenire.

Variația valorilor microdurității oțelului supus TTMTS (fig. 3, curbele *2* și *3*) cu temperatura de revenire surprinde mult mai devreme și mai accentuat fenomenele de durificare, fiind mult mai sensibilă la starea reală de durificare a soluției solide determinată de elementele de substructură, cît și de procesele de precipitare aflate într-o fază incipientă, de coerență cu matricea; astfel, pentru 50% reducere (curba *3*), reiese că procesul de durificare dispersă începe deja după revenire la 100°C, atingînd un maxim la 400°C. Și faptul că microduritatea în stare călită crește

cu gradul de deformare la TTMTS arată că această determinare este mult mai sensibilă şi la influenţa menţinerii efectului real al deformării asupra structurii fine decît la efectul reducerii gradului de tetragonalitate, ca urmare a precipitărilor intense de carburi.

Ştiind că, în esenţă, transformările la revenire se referă la formarea fazelor de carburi şi la procesele de restaurare-recristalizare a matricei, acestea vor fi procesele ce vor putea fi afectate şi de aplicarea deformării plastice prealabile, deci se vor analiza separat.

4. EFECTUL TTMTS ASUPRA STRUCTURII FINE A MATRICEI LA REVENIRE

În cazul particular al aplicării tratamentelor termomecanice la temperaturi ridicate, însoţite de recristalizarea parţială a austenitei, în martensită va preexista o reţea fină de dislocaţii, rezultată din redistribuirea prin difuzie (cătărare) a dislocaţiilor introduse prin deformare şi generate de transformarea martensitică (ecruisarea fazică), caracterizată de o stabilitate mult mai mare comparativ cu structura de dislocaţii a oţelului călit clasic [1]. Dislocaţiile grupate sub formă de pereţi perpendiculari pe planele de alunecare, formînd sublimite cu unghiuri mici de dezorientare de tipul poligonizării, vor conferi o stabilitate suplimentară matricei feritice la procesele obişnuite de restaurare-recristalizare care se desfăşoară la revenire. Nu trebuie neglijat nici rolul elementelor de aliere Mo, V, Nb, Ni, care ridică mult temperatura de recristalizare a oţelului complex aliat, de asemenea rolul fazelor de precipitare disperse şi stabile separate în cursul revenirii care fixează substructura.

În cursul revenirii, în substructura matricei oţelului supus TTMTS continuă se se desfăşoare procesele de redistribuire a dislocaţiilor, de creştere a dimensiunilor blocurilor în mozaic (D) prin deplasarea sublimitelor, de eliminare sau de creştere a tensiunilor de ordinul II $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$ şi, bineînţeles, ca urmare a acestor modificări, pe baza interacţiunii dintre dislocaţii are loc scăderea treptată a densităţii lor (ρ).

Modul concret în care se manifestă procesele de restaurare a matricei pot fi exprimate cantitativ prin factorii substructurali amintiţi $\left(D, \frac{\Delta a}{a}, \rho\right)$ sau global prin lăţirile fizice ale liniilor de interferenţă β (211) şi β (110), a căror variaţie cu temperatura de revenire este redată de figurile 4 şi 5.

În timp ce pentru oţelul tratat clasic odată cu creşterea temperaturii de revenire se constată, în general, o descreştere continuă a valorilor factorilor substructurali, cu o tendinţă de stagnare mai accentuată în intervalul 100—600°C mai ales pentru β (110), la stările deformate cu 30 şi 50% reducere apar însemnate abateri, în sensul existenţei unor creşteri bruşte la temperaturile de producere a fenomenelor de durificare secundară; prezenţa unui decalaj pozitiv consecvent pe întregul parcurs de revenire analizat (100—670°C) trebuie atribuit prezenţei structurii poligonale, caracterizată de o mare stabilitate dimensională a blocurilor în

mozaic, mai ales între 100 şi 500°C. Peste 500°C decalajul se atenuează deoarece deblocarea dislocaţiilor ca urmare a ruperii coerenţei precipitatelor şi creşterii lor treptate înlesneşte procesul de creştere şi de formare de subgrăunţi grosolani (recristalizare *in situ*). Vîrfurile se datoresc unor efecte secundare, legate de precipitarea fazelor disperse, care determină o finisare suplimentară, temporară a blocurilor în mozaic.

Deformarea plastică cu 50% reducere asigură, în general, o stabilitate mai redusă a substructurii comparativ cu cea realizată de deformarea cu 30% reducere, manifestată prin :

— dezvoltarea mai accentuată a procesului de poligonizare la reveniri joase, cu formarea unor blocuri mult mai fine (circa 500 Å), dar peste 300°C creşterea mult mai rapidă a acestora (β (110) scade continuu);

— densitatea de dislocaţii ρ descreşte rapid peste 300°C, ajungînd la 670°C inferioară celei corespunzătoare stării clasice.

Întrucît variaţia tensiunilor de ordinul II $\left(\beta\ (211)\ \text{şi}\ \frac{\Delta a}{a}\right)$, mai sensibile la starea de tensiuni introduse prin deformare şi la procesele de precipitare (separări într-o stare de coerenţă cu matricea), indică o corelaţie mai strînsă cu variaţia durităţii şi microdurităţii (fig. 2 şi 3), se poate considera că cea mai mare pondere din diferenţele de comportare apărute pe curbele de revenire pentru stările deformate cu 30 şi 50% reducere se datoresc acestui factor substructural.

5. EFECTUL TTMTS ASUPRA MORFOLOGIEI FAZELOR DE CARBURI SEPARATE LA REVENIRE

După cum s-a arătat în lucrările [12], [18], reacţiile de formare a carburilor la revenirea unui oţel cu 12% Cr complex aliat se succedă în următoarea ordine şi în următoarele intervale de temperaturi :

$$\underset{M_3C}{NbC} \longrightarrow \underset{M_7C_3}{NbC} \longrightarrow \underset{M_{23}C_6}{NbC}$$

100—400°C 400—700°C 600—750°C

Se precizează că elementele de aliere stabilizatoare (Mo, V, Nb) se dizolvă cu precădere în carbonitrura complexă de tip M_2 (C, N), considerată a fi faza durificatoare de bază în acest oţel [18], stabilizînd-o pe un interval larg de temperaturi de revenire sub forma unui precipitat deosebit de dispers.

Precipitării acestei faze disperse i se atribuie de fapt şi vîrful de durificare secundară deosebit de accentuat la aceste oţeluri (vezi curba *1*, fig. 2), de asemenea şi stabilitatea ridicată la reveniri înalte a acestui oţel complex aliat (670—700°C).

La reveniri joase (*sub 200°C*), corespunzător descreşterii durităţii iniţiale a oţelului călit clasic (fig. 2, curba *1*), descompunerea martensitei este însoţită de formarea cementitei aliate cu crom de tip $(Fe, Cr)_3C$ [19], [20] cu o morfologie de peliculă, care se plasează preferenţial pe limitele

acelor de martensită (fig. 6 *a*). În micrografiile optice se constată o creștere a sensibilității la atac a cristalelor de martensită (fig. 7 *a*).

Carburile primare, grosolane de niobiu NBC rămîn nemodificate în tot cursul revenirii, observîndu-se în toate micrografiile optice (fig. 7 și 8).

La reveniri între 300 și 500°C, corespunzător producerii fenomenului de durificare secundară dispersă, cu un maxim de duritate pe curbele de revenire la 450°C (fig. 2), au loc redizolvarea treptată a cementitei și precipitarea omogenă — în toată masa matricei — a carburilor aliate M_2X, legate coerent cu matricea. Micrografiile electronice (fig. 6 *b* — *e*) redau cu o deosebită elocvență desfășurarea succesivă a acestor etape, și anume :

— la 300°C se mențin încă plăcile grosolane de cementită de pe limite (fig. 6 *b*), care încep să se rupă la 400°C, fragmentele rezultate (deși încă foarte mari) prezentînd o tendință de redizolvare — subțiere (transparență mai mare) și de zimțare pe limite (fig. 6 *c*, *d*) ; cementita, fiind stabilă la redizolvare, se regăsește în structură pînă la 500°C (fig. 6 *e*) ;

— apariția precipitatului M_2X și M_7C_3 la început pe intersecțiile dislocațiilor [20] sau pe rețeaua de sublimite este sesizată încă de la 300°C (fig. 6 *b*, *c*), apoi la 450°C în toată masa sub forma unui precipitat dens irezolubil în nori (fig. 6 *d*). De-abia la 500°C (fig. 6 *e*) acest precipitat devine vizibil sub formă de particule independente fine, disperse. Corespunzător procesului de durificare dispersă, micrografiile optice pentru oțelul revenit la 450°C (fig. 7 *b*) confirmă existența unui precipitat fin, omogen, prin creșterea sensibilității la atac a zonelor din interiorul cristalelor de martensită. După revenire la 500°C se atacă preferențial limitele de grăunți și limitele intermartensitice ca urmare a precipitărilor localizate și a creșterii preferențiale a carburilor în aceste zone (fig. 7 *c*).

La reveniri între 600 și 750°C, corespunzător reducerii însemnate a durității pe curba de revenire (fig. 3, curba *1*), are loc fenomenul de coalescență a carburilor aliate și de recristalizare a matricei.

Micrografiile optice arată pentru acest interval (fig. 7 *d*, *e*, *f*) formarea sorbitei de revenire, cu o orientare preferențială după fostele direcții martensitice, și prezența lanțurilor de carburi grosolane pe limitele de grăunte.

Micrografiile electronice ale replicilor de extracție evidențiază clar modificările intervenite în morfologia carburilor la reveniri înalte (fig. 7 *f*, 11*a*, *b*). Apar trei tipuri de carburi diferențiate ca natură și morfologie de distribuție și dimensiuni :

— carburi fine, cu dimensiuni între 300 și 500 Å, de forme globulare sau lamelare, nelocalizate ; ele reprezintă majoritatea carburilor, fiind atribuite fazelor M_7C_3 și M_2X precipitate prin germinare separată pe dislocații ;

— carburi de dimensiuni medii (800—1 500 Å), de forme poliedrice atribuite fazei M_7C_3, localizate pe sublimitele din interiorul acelor de martensită, unde există condiții favorabile creșterii lor ca urmare a desfășurării mai intense a difuziei în aceste zone ; ele devin foarte numeroase peste 600°C ;

— carburi foarte grosolane (peste 2 000 Å), rare, plasate mai ales pe limitele grăunților de austenită și, eventual, ale acelor de martensită (fig. 6 *f*, 7 *e*, *f*, 11 *a*, *b*), grupate în aglomerări, cu forme poliedrice nere-

gulate, uşor rotunjite; ele corespund carburii de echilibru a acestui sistem $M_{23}C_6$ şi apar peste 600°C, devenind foarte numeroase după 700°C, cînd se produce o înmuiere accentuată a oţelului ca urmare a tendinţei lor ridicate de coalescenţă (fig. 2).

Sub efectul aplicării TTMTS, aşa cum a arătat Bernştein în prelucrarea de sinteză a efectelor deformării plastice prealabile asupra transformărilor la revenire [1], nu se modifică legile şi reacţiile de formare a carburilor (deci natura lor), ci numai mecanismul şi cinetica formării lor, cu implicaţii asupra cantităţii, mărimii, distribuţiei şi formei lor.

La microscopul optic (fig. 8), comparativ cu starea călită clasic (vezi fig. 7), nu se constată modificări vizibile care să explice abaterile şi durificarea pronunţată relevate de curbele de revenire (vezi fig. 2, curbele *2*, *3*). Ar fi de menţionat numai faptul că, după revenire la 500°C, ca urmare a intensificării gradului de atac pe limitele intermartensitice prin precipitările localizate, devine certă modificarea morfologiei de formă şi a dimensiunilor cristalelor de martensită între oţelul călit clasic (fig. 7 *c*, *d*, *e*, *f*), cristale cu caracter acicular cu capete ascuţite de 10—15 μm lungime, şi oţelul deformat în stare austenitică (fig. 8 *c*, *d*, *e f*), cristale cu caracter lamelar mai scurte (5—6 μm), de grosimi uniforme, la fel orientate în pachete; deci, în ansamblu, rezultă creşterea dispersiei structurii martensitice şi a gradului de fragmentare a substructurii [13]. Dealtfel, acest lucru rezultă clar din repartizarea mai ordonată şi cu aspect celular a carburilor, mai ales în raport cu sublimitele din interiorul cristalelor de martensită (fig. 8 *c*, *f* şi 11), la stările TTMTS structura fiind mai fină şi mai omogenă; în acest fel, micrografiile optice sugerează, chiar la aceste măriri mici, prezenţa unei cantităţi mai mari de precipitate fine, uniform distribuite, practic fiind eliminată tendinţa formării unor lanţuri de carburi grosolane pe limitele de grăunţi, ca la oţelul călit clasic (vezi fig. 7 *e*, *f*).

Într-adevăr, din cercetările microstructurale efectuate asupra morfologiei fazelor de carburi existente în diferite etape de revenire, la microscopul electronic rezultă că în cazul oţelului supus TTMTS cu 30 şi 50% reducere intervin modificări substanţiale grupate pe următoarele aspecte principale:

— calitativ se menţin aceleaşi tipuri de carburi (M_3C, M_7C_3, M_2X şi $M_{23}C_6$), care apar în aceeaşi succesiune ca şi în cazul oţelului tratat clasic;

— se modifică raportul cantitativ al carburilor separate la aceleaşi temperaturi; de exemplu, cantitatea de cementită aliată (fig. 9 *a*—*d*), separată la temperaturi joase de revenire (100—450° C), precum şi de carburi aliate de crom (fig. 9 *e*, *f*), separate la reveniri înalte (450—700° C), este mult mai mare decît la starea clasică (vezi fig. 6 *a*—*f*), fapt explicabil prin condiţiile energetice favorabile precipitării pe numeroasele imperfecţiuni introduse prin deformarea plastică;

— toate carburile, indiferent de gradul lor de aliere (M_3C, M_7C_3, M_2X şi $M_{23}C_6$), apar mult mai devreme, respectiv la temperaturi mult mai coborîte decît după călirea obişnuită. De exemplu, M_3C apare în cantitate mare deja după călire [13], iar carburile de crom începînd de la 200° C (fig. 9 *b*), deşi în structură nu pot fi observate decît numai la 300° C (fig. 10 *a*, *b*), mai ales pe limitele elementelor de substructură, iar între 400 şi 450° C ca un precipitat în masă (fig. 9 *c*, *d*). Acest efect se

datorește mai ales fenomenului de accelerare a difuziei elementelor de aliere în prezența imperfecțiunilor rețelei cristaline, manifestîndu-se cu atît mai intens cu cît gradul de deformare la TTMTS crește;

— indiferent de natura lor și de temperatura de revenire, carburile sînt întotdeauna mult mai disperse (fig. 9 *d*, *e*, *f*) și uniform repartizate; aceasta ușurează procesul de redizolvare a cementitei (fig. 9 *c*, *d* și 10 *c*, *d*) sau transformarea ei directă *in situ* în carburi de crom (fig. 10 *d*, *e*, *f*), prin urmare apariția acestora din urmă;

— procesul de durificare secundară dispersă se desfășoară cu o mare intensitate, fiind extins pe un domeniu larg de temperaturi și prezentînd un maxim deosebit de evident (fig. 2, 3, curbele *2* și *3*), atribuit densității și dispersiei foarte mari a precipitatelor de carburi aliate (fig. 9 *d*, 10 *c*, *d*).

Distribuția carburilor este perfect ordonată în raport cu elementele de structură și substructură:

— la reveniri joase, cementita conturează sub formă de pelicule grosolane cristalele de martensită (fig. 10 *a*, *b*), în timp ce precipitatele fine de carburi aliate (încă irezolubile) conturează substructura existentă în interiorul lamelelor de martensită. Se constată astfel indirect rețeaua de sublimite ce apare ca urmare a unui proces avansat de poligonizare (fig. 9 *c* și 10 *a*, *b*), putîndu-se aprecia, pe baza dimensiunilor lor (300—1 000 Å), că ar corespunde chiar domeniilor de difuzie coerentă;

— la reveniri medii (500° C), procesul de separare preferențială a carburilor aliate pe elementele de substructură devine evident în toată masa (fig. 10 *c*, *d*), apărînd o distribuție celulară ordonată, corespunzătoare blocurilor în mozaic;

— la reveniri înalte, tocmai ca urmare a condițiilor prielnice desfășurării difuziei accelerate, pe limite și sublimite de grăunți are loc creșterea importantă a carburilor plasate preferențial în aceste zone.

În cazul oțelului analizat, creșterea stabilității fazelor de precipitare, finisarea și creșterea rezistenței lor la redizolvare pînă la temperaturi ridicate sînt asigurate de alierea suplimentară cu Mo, V, Nb. Prin urmare, influența TTMTS asupra creșterii stabilității fazelor de carburi trebuie apreciată numai din punctul de vedere al implicațiilor acestuia asupra mecanismului și cineticii formării lor, care acționează asupra dispersiei, cantității și modului de distribuție a carburilor, precum și asupra intensificării procesului de precipitare. Într-adevăr, din considerentele arătate, aplicarea TTMTS contribuie la creșterea generală a stabilității la revenire, deoarece finisează carburile, ridică temperatura și duratele de revenire la care acestea încep să sufere procese de coalescență (cazul precipitatelor M_2X, M_7C_3 și $M_{23}C_6$) sau grăbește redizolvarea lor la temperatura maximă a domeniilor de existență (cazul carburii M_3C), facilitînd formarea carburilor aliate mai dure și stabile de la temperaturi de revenire mult mai joase. Cu alte cuvinte, creșterea dispersiei și densității carburilor fine și a proporției elementelor de aliere [1] în compoziția carburilor (la reveniri înalte), concomitent cu o distribuție mult mai uniformă și ordonată în raport cu substructura, sînt factorii care contribuie la realizarea unei stabilizări suplimentare a fazelor de carburi prin aplicarea TTMTS oțelului cu 12% Cr complex aliat.

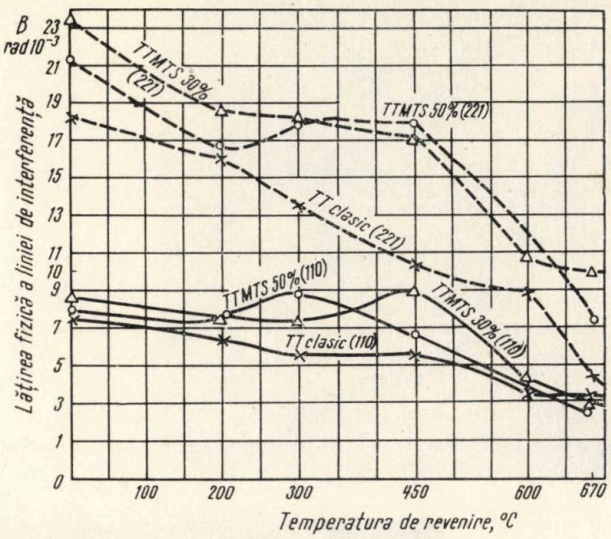


Fig. 4. — Variația lățirilor fizice ale liniilor de interferență ($\beta_{(110)}$ și $\beta_{(211)}$) în funcție de temperatura de revenire.

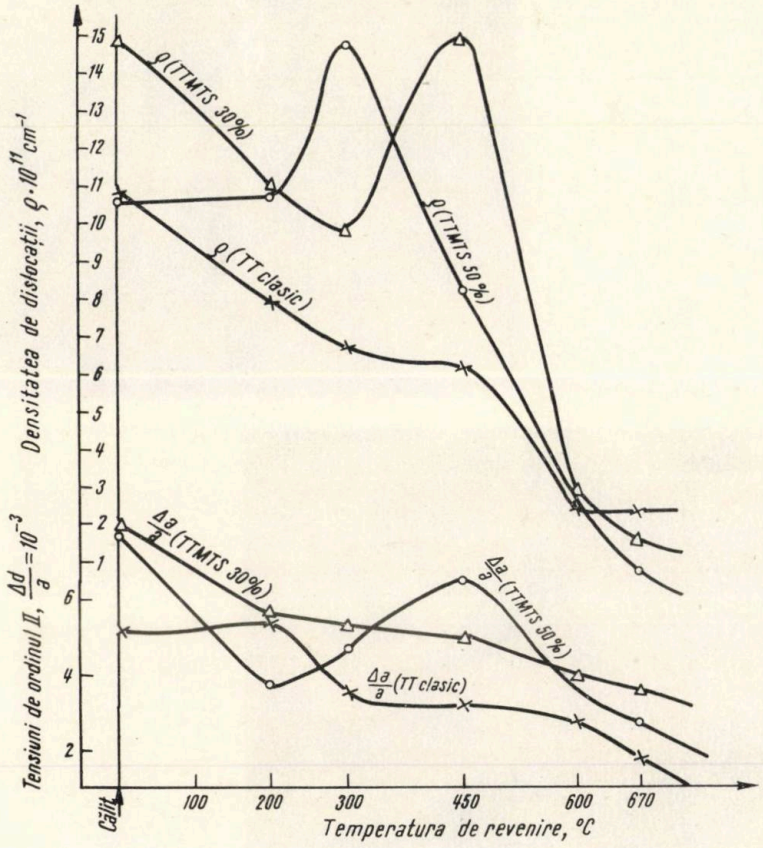
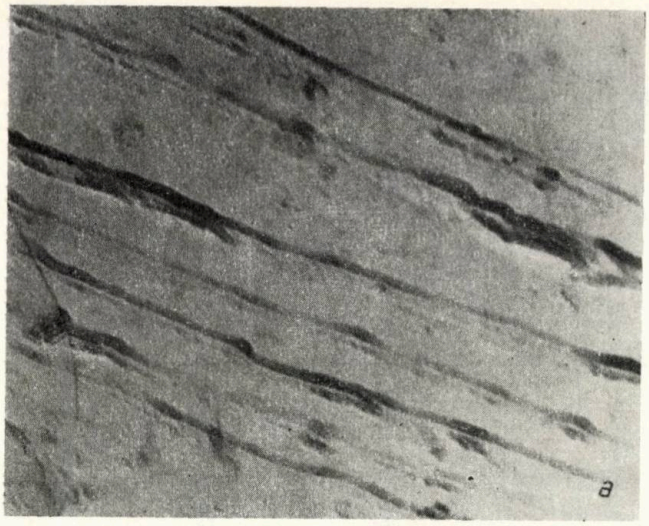
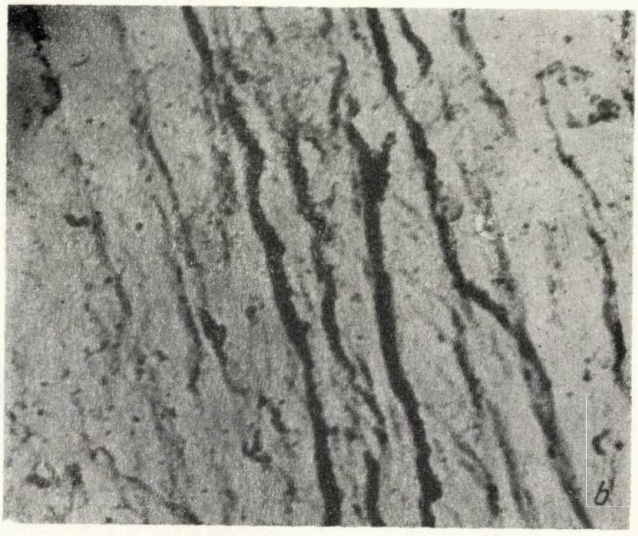
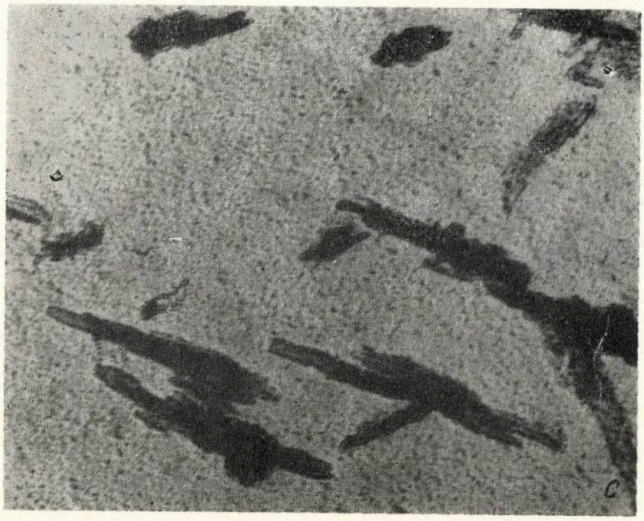
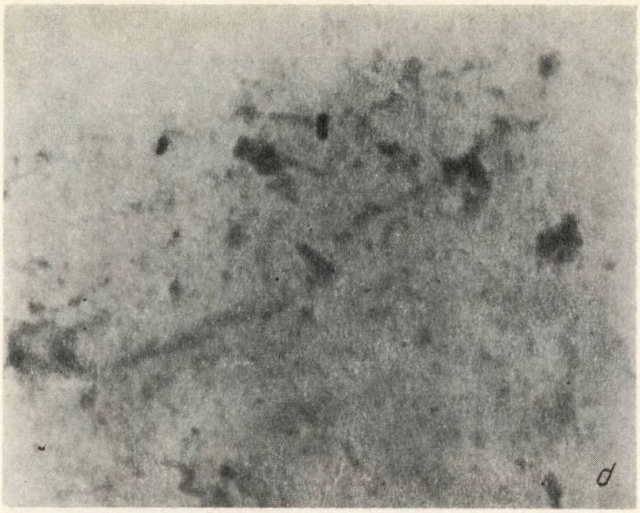


Fig. 5. — Variația elementelor de structură fină (densitate de dislocații și tensiuni de ordinul II) în funcție de temperatura de revenire.


a


b


c



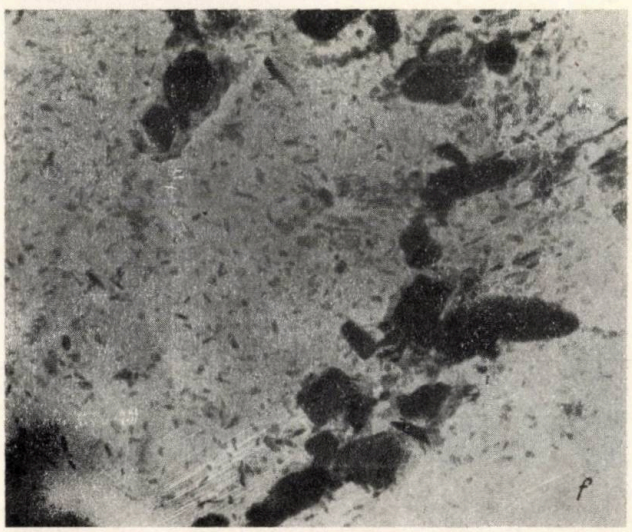
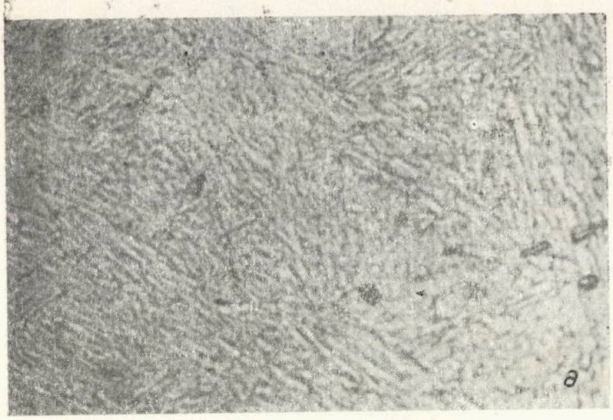
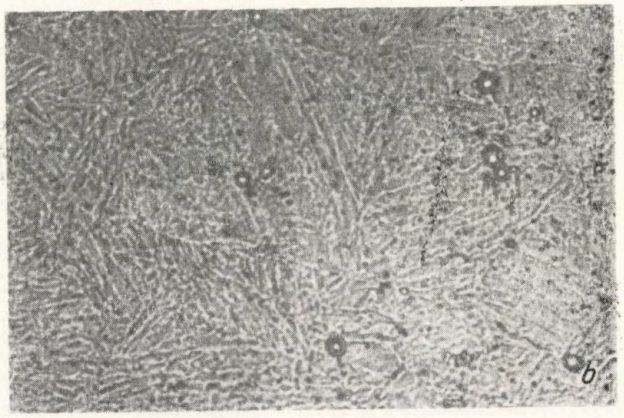
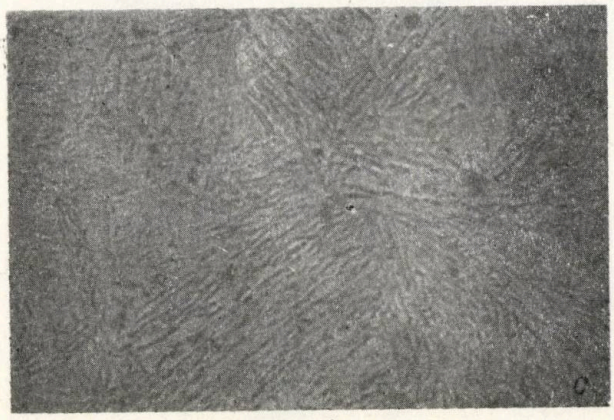
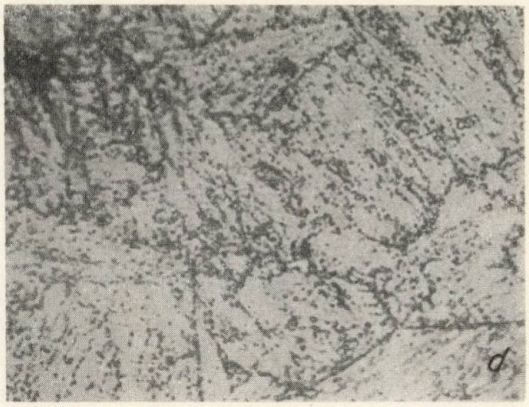


Fig. 6. — Micrografii electronice ale oțelului Refricem călit clasic și revenit trei ore la :
a — 100°C; *b* — 300°C; *c* — 400°C; *d* — 450°C; *e* — 500°C/100 h; *f* — 600°C. Replici de extracție cu carbon (*a*, *b*, *c*, *d* — 35 200 : 1; *e*, *f* — 60 000 : 1).


a


b


c



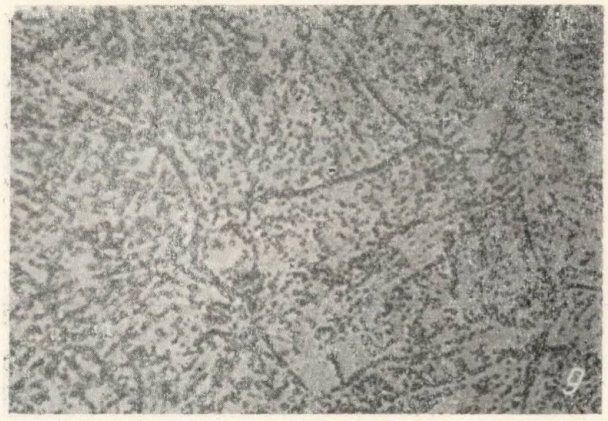
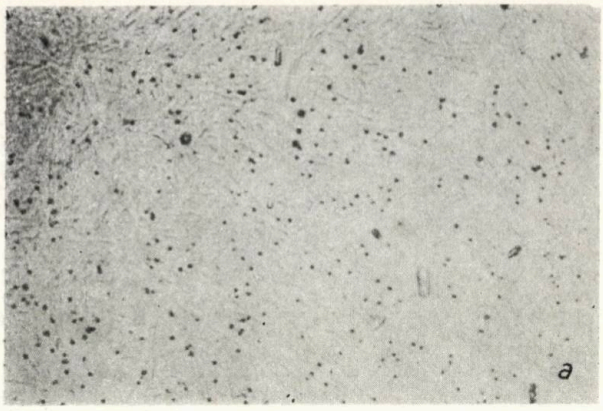
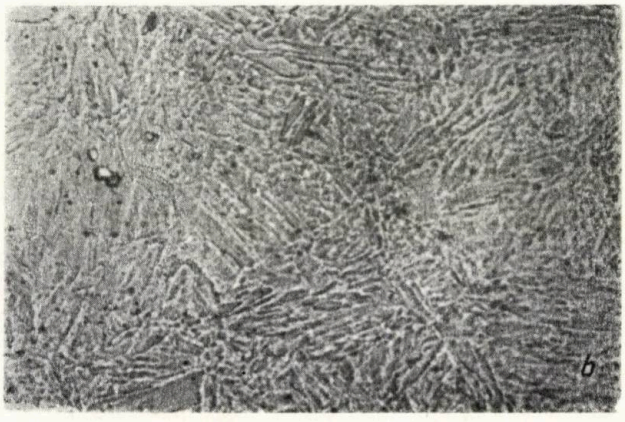
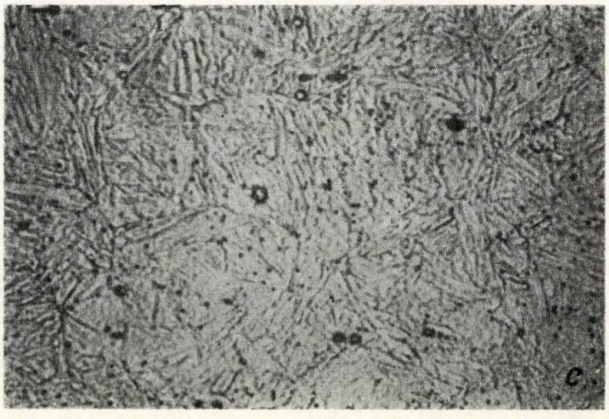
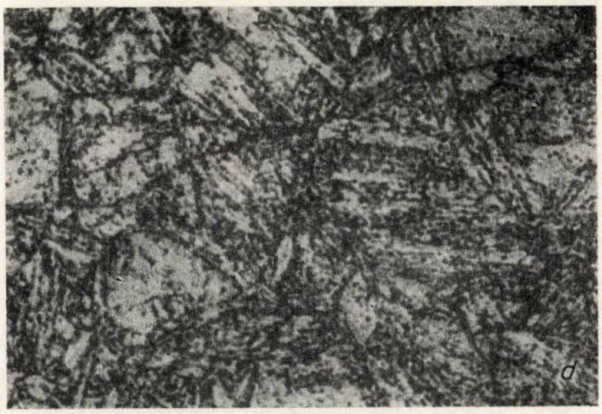


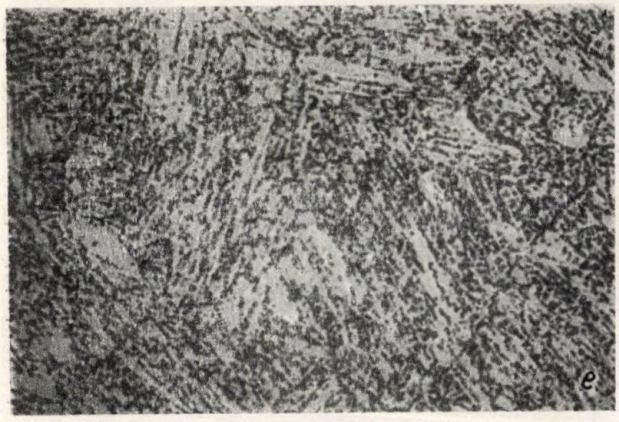
Fig. 7. — Micrografii optice ale oţelului Refricem călit clasic şi revenit 3 ore la : *a* — 100°C; *b* — 450°C; *c* — 500°C; *d* — 600°C, *e* — 600°C/100 h *f* — 750°C. Atac Vilella (1000 : 1).


a


b


c





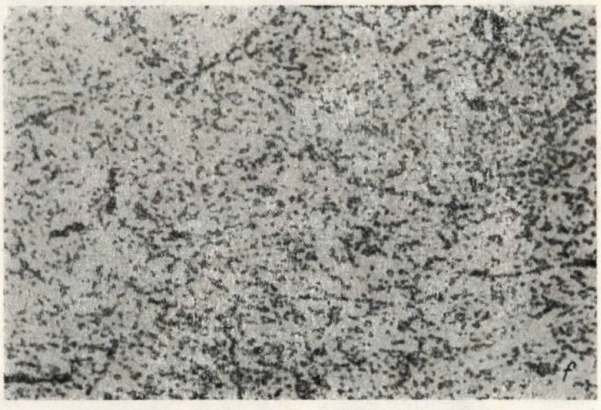
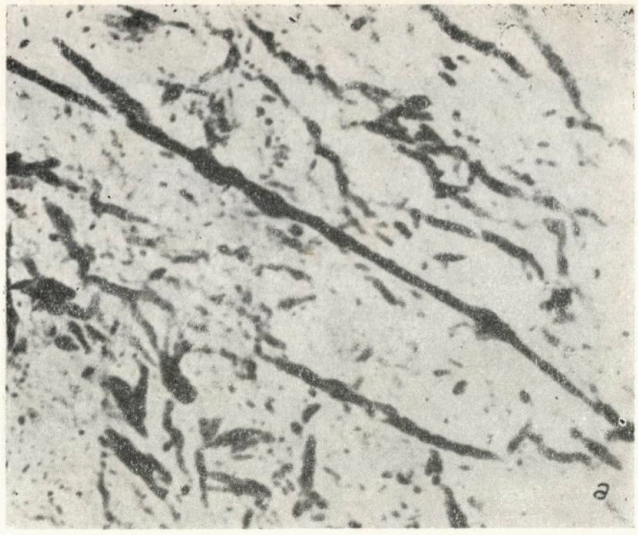
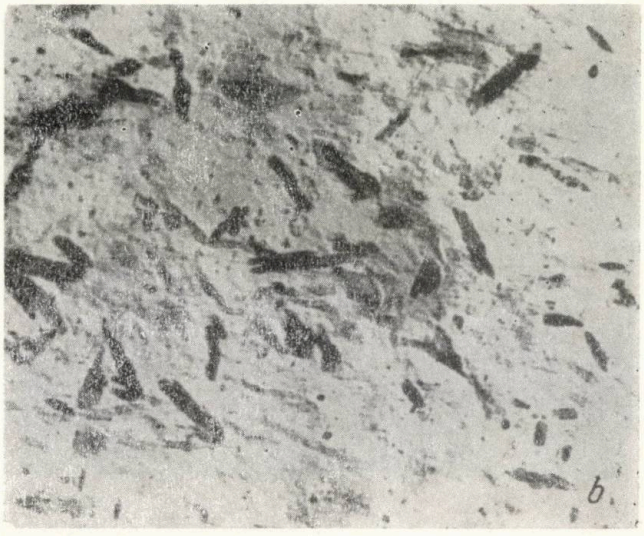
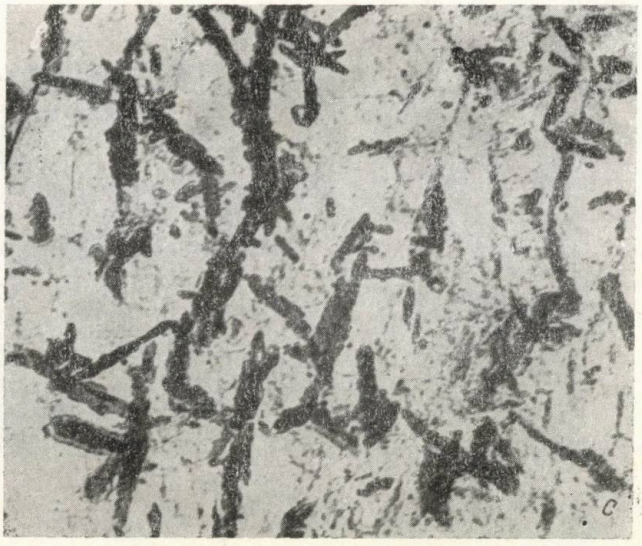
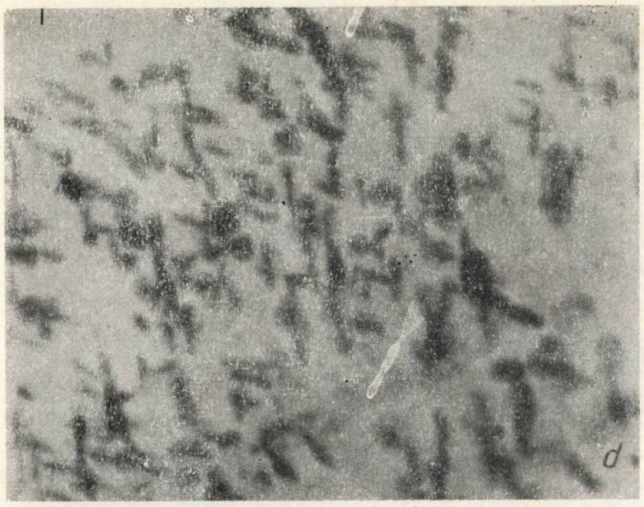


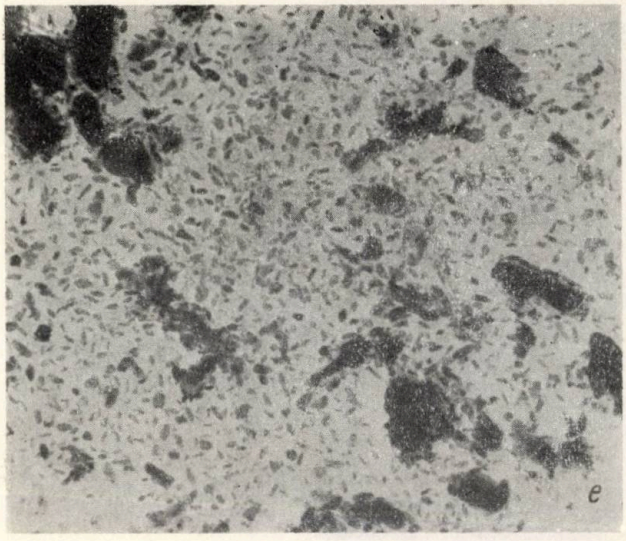
Fig. 8. — Micrografii optice ale oţelului Refricem supus TTMTS cu 30 % reducere după revenire trei ore la : *a* — 100°C; *b* — 450°C; *c* — 500°C; *d* — 600°C; *e* — 600°C/100 h; *f* — 750°C. Atac Vilella (1000 : 1).


a


b


c





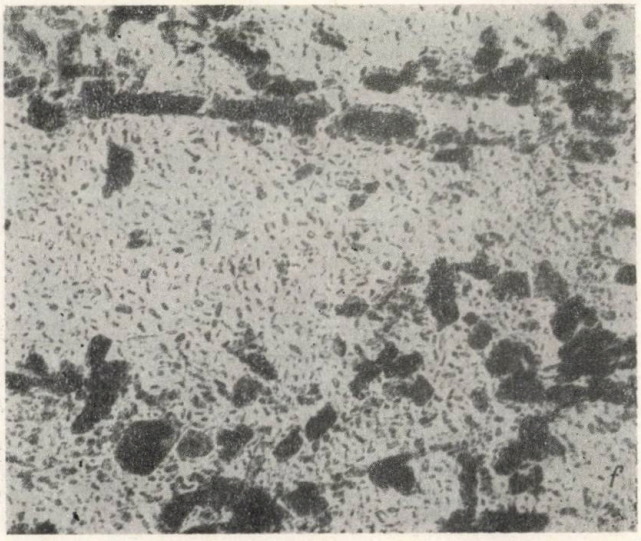
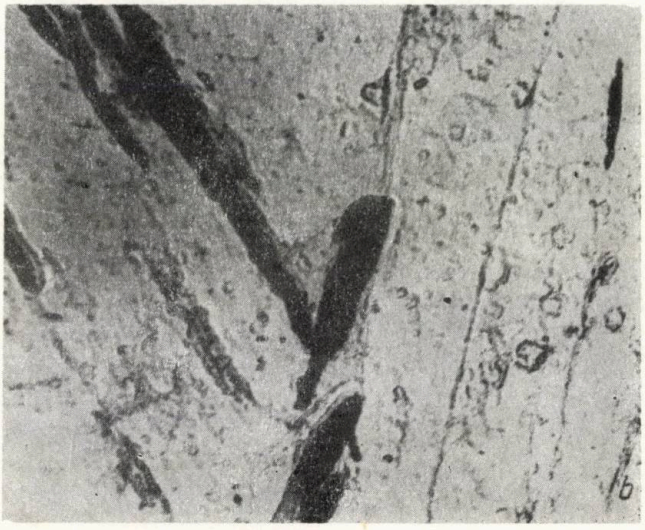
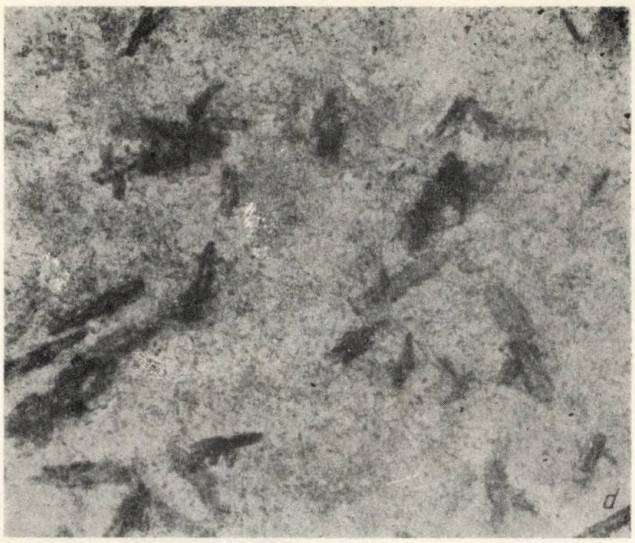


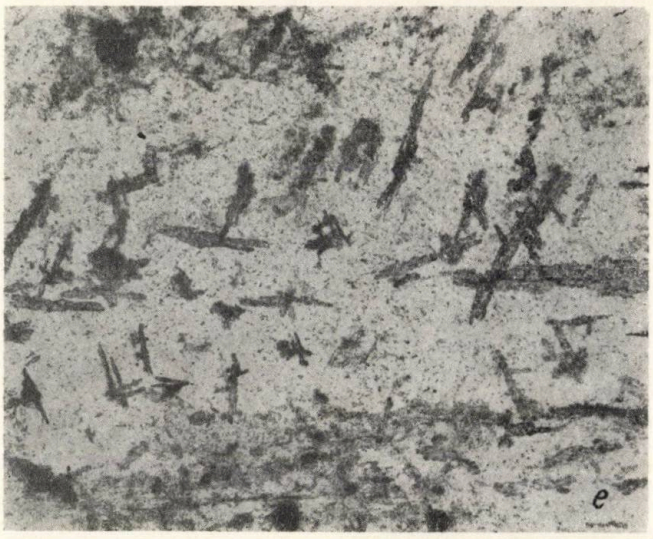
Fig. 9. — Micrografii electronice ale oţelului Refricem supus TTMTS cu 30 % reducere şi revenire trei ore la : *a* — 100°C ; *b* — 200°C ; *c* — 400°C ; *d* — 450°C ; *e* — 500°C/100 h ; *f* — 600°C (*a*, *b*, *c*, *d* — 35 200 : 1 ; *e*, *f* — 60 000 : 1).

a


б

в





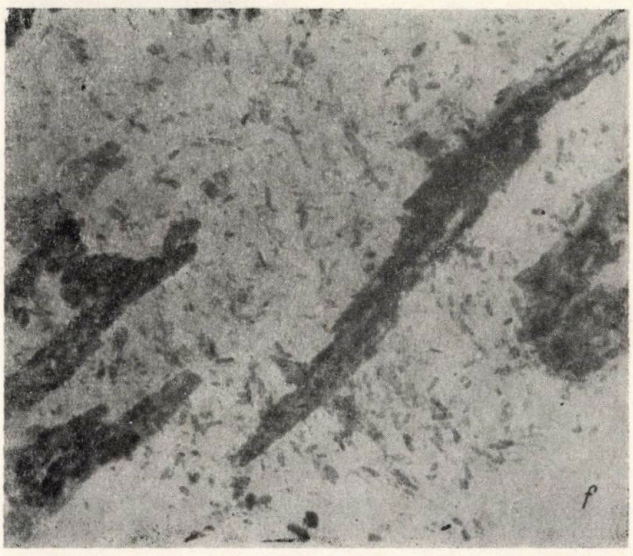
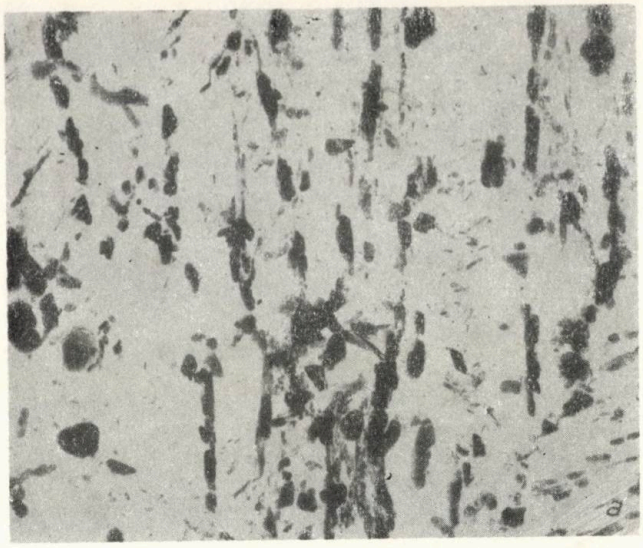
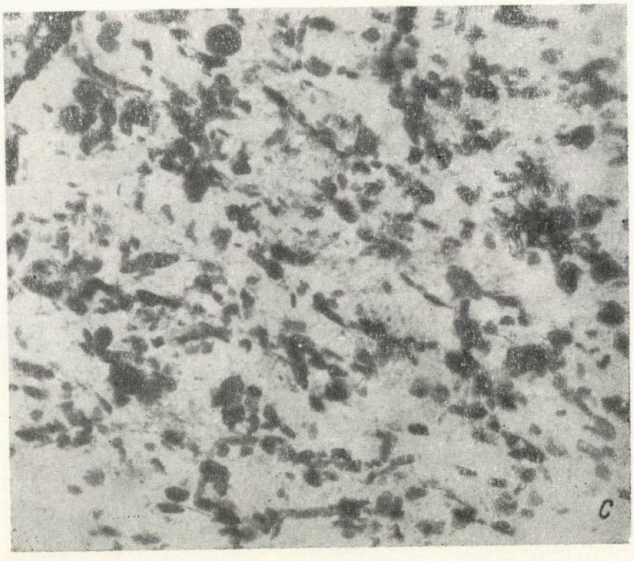


Fig. 10. — Micrografii electronice ale oţelului Refricem supus TTMTS cu 30 % reducere şi revenit 3 ore la : *a, b* — 300°C; *c, d* — 500°C; *e, f* — 500°C/25 h (TTMTS 50%) (*a, b, c,* — 35 200 : 1; *d, f* — 60 000 : 1 şi *e* — 15 000 : 1).


a

b


c

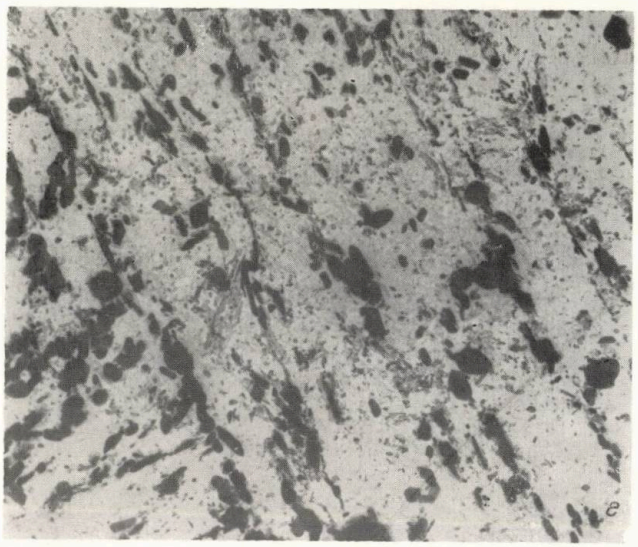


Fig. 11. — Micrografii electronice ale oţelului Refricem revenit la 670°C/3h după :

a, b — călire clasică ; *c, d* — TTMTS cu 30% reducere ; *e, f* — TTMTS cu 50% reducere (*a, c, e* — replici de extracţie cu carbon *b. d, f* — replici în două trepte colodiu, carbon, umbrire, aliaj Au-Pd (15 000 : 1).

6. CONCLUZII

Ca și în cazul oțelului cu 12% Cr și 0,1% C deformat la rece în stare martensitică (*marforming*) [17], procesele de transformare la revenire a oțelului cu 12% Cr complex aliat supus TTMTS, desfășurate de asemenea în condițiile existenței unei mari cantități de imperfecțiuni structurale în soluția solidă martensitică, prezintă unele particularități în ce privește natura și caracterul de precipitare a fazelor de carburi în diferite etape, cu implicații deosebit de favorabile asupra caracteristicilor de rezistență la rece și cald. În plus, ca urmare a desfășurării unor procese de redistribuire a dislocațiilor încă de la temperaturile ridicate la care se efectuează deformarea, substructura matricei oțelului complex aliat supus TTMTS este mult mai stabilă termic, contribuind în interacțiune cu fazele de carburi deosebit de disperse și stabile la coalescență, la creșterea substanțială a stabilității la revenire pînă la temperaturi ridicate (670° C).

Creșterea stabilității la revenire prin aplicarea TTMTS, verificată pe oțelul cu 12% Cr, reprezintă garanția posibilității utilizării acestui procedeu de durificare a oțelurilor martensitice refractare, întrucît structura finală asigură dezideratele impuse unui material rezistent la fluaj [21], și anume faze de carburi foarte disperse și stabile la redizolvare și creștere, plasate pe rețeaua de dislocații pe care o imobilizează, și o substructură stabilă de tipul poligonizării, ca urmare a redistribuirii dislocațiilor introduse prin deformare plastică și ecruisare fazică sub formă de rețele de sublimite apropiate de configurația lor de echilibru termodinamic, care stabilizează suplimentar și fazele de carburi. Astfel, din figura 11 rezultă clar că stările TTMTS cu 30 și 50% reducere prezintă comparativ cu oțelul călit clasic (fig. 11 *a*, *b*), după revenire finală la 670° C/3h, o structură sorbitică mult mai dispersă, uniformă (neorientată) și vizibil fragmentată într-o serie de subgrăunți. Precipitatele grosolane dispar de pe limitele de grăunți aproape total, carburile de dimensiuni medii fiind uniform distribuite nu numai pe limitele acelor de martensită (ca la oțelul călit clasic), dar și pe numeroasele sublimite existente. Prin urmare, este ilustrat direct efectul TTMTS de finisare și de omogenizare dimensională a carburilor precipitate pe diferite limite și sublimite din masa feritică, distribuția ordonată în raport cu substructura și cu creșterea cantitativă a carburilor de dimensiuni medii.

Într-adevăr, pentru aceste stări, din verificarea caracteristicilor de rezistență la rece rezultă un spor de 12—16 kgf/mm² pentru rezistența de rupere, pentru menținerea (δ_5) sau chiar creșterea caracteristicilor de plasticitate (ψ) și de 100—150 de ore pentru rezistența de durată măsurată la 600° C la o sarcină de 33 kgf/mm².

BIBLIOGRAFIE

1. M. L. Bernștein, *Termomehaniceskaia obrabotka metallov i splavov*, vol. I și II, Moskva, „Metallurgia", 1968.
2. N. Drăgan, *Condițiile optime de tratament termomecanic al produselor laminate. Studiu de sinteză*, O.D.P.T., M.I.M., 1967.

3. V. S. Ivanova, L. K. Gordienko, *Novîe puti povîşenia procinosti metallov*, Moskva, „Nauka", 1964.
4. N. Sassu, *Tratamentul termomecanic al oţelurilor de construcţie*, Bucureşti, I.D.T., 1966.
5. A. P. Guleaev, *Modificări structurale la tratamentul termomecanic al oţelului şi influenţa lor asupra proprietăţilor mecanice*, Metallovedenie i termiceskaia obrabotka metallov (MITOM), *11*, 9—17 (1965).
6. Satosi Vatanaby, *Mecanismul durificării şi particularităţile transformării martensitei după TTMTS Tetsu to hagané*, J. Iron and Steel Inst. Japan (JISI), **52**, *11*, 116 (1966).
7. Hilda Hubert, *Teoria tratamentelor termomecanice* (manuscris, Catedra de studiu al metalelor, Institutul politehnic Bucureşti, 1967).
8. D. I. Braslawski, *Tratamentul termomecanic al oţelului refractar din clasa martensitică*, Metalli, *5*, 143—148 (1965).
9. T. D. Kubîşkina, L. M. Pevzner, *TTMTS al oţelului cu crom*, MITOM, *4*, 32—35 (1963).
10. A. S. Cerkasov, M. L. Bernştein, *Proprietăţile oţelului 23H12 NVMFA după TTMTS*, MITOM, *9*, 29—33 (1970).
11. R. G. Westgren, E. J. Dulis, *Efectul austrolling asupra oţelului inoxidabil 422*, Advances in the technology of stainless steels and related alloys, *369*, 8—15 (1963).
12. S. Baicu, H. Hubert, *Transformări microstructurale la revenirea oţelurilor refractare cu 12% Cr complex aliate*, St. cerc. metalurg., **11**, *2*, 243—250 (1966).
13. H. Hubert, *Considerente privind alegerea parametrilor tehnologici ai TTMTS la un oţel refractar 12% Cr—Mn—V—Nb*, Metalurgia (1972).
14. N. Geru, *Metode pentru studiul defectelor reţelei cristaline*, Metalurgia, *1* şi *2*, 67 şi 128 (1969).
15. N. Geru, *Determinarea lăţirii reale a liniilor de difracţie de pe roentgenograme*, St. cerc. metalurg., *2* (1970).
16. G. M. Karchner, *Metode pentru detaşarea replicilor de carbon de pe oţel care elimină dizolvarea precipitatelor fine de cementită*, TASM Quarterly, **60**, *4*, 716 (1967).
17. H. Hubert, *Influenţa deformării plastice la rece a martensitei dintr-un oţel cu 12% Cr şi 0,1% C asupra mecanismului transformărilor la revenire*, St. cerc. metalurg., *2*, 179—192 (1971).
18. K. J. Irvine, D. J. Crowe, B. Pikering, *Metalurgia fizică a oţelurilor cu 12% Cr*, J Iron and Steek Inst. Japan (JISI), *195*, 386—405 (1960).
19. J. J. Heuser, J. M. Capenos, B. R. Banerjee, *Structura submicroscopică la revenirea oţelului inoxidabil 410*, TASM, **54**, 514—525 (1961).
20. B. R. Banerjee, J. J. Heuser, J. M. Capenos, *Structura fină şi proprietăţile unui oţel inoxidabil martensitic cu 12% Cr—Mo—W*, TASM, *11*, 291—298.
21. Mc. Murphy, G. D. Brandt, *Proprietăţile şi microstructura aliajului 12% Cr—Mo—Nb rezistent la fluaj*, Journal of the Iron and Steel Institute (JISI), *3* (1968).

DURABILITATEA METALELOR LA SOLICITĂRI OLIGOCICLICE CU VARIAȚIE COMPLEXĂ

DRAGOȘ D. CIOCLOV

Prin considerarea relației cantitative dintre durabilitate și energia de deformare plastică disipată prin solicitări repetate în domeniul oligociclic, s-a stabilit un criteriu pentru echivalarea stărilor de degradare produse de solicitările repetate cu variație complexă în timp. Pe această bază s-a formulat un criteriu de degradare cumulativă care permite predicția durabilității în cazurile cele mai generale de variație temporală deterministă sau aleatoare a solicitării.

Pentru aplicarea practică a criteriului propus este necesară numai cunoașterea caracteristicilor care definesc răspunsul materialelor la solicitări repetate oligociclice cu amplitudini constante de deformație plastică. Confruntarea predicției teoretice cu rezultatele experimentale cunoscute atestă validitatea criteriului de degradare propus.

1. INTRODUCERE

Problema rezistenței materialelor la solicitări repetate, o problemă complexă cu multiple aspecte interdisciplinare accentuată de dezvoltarea contemporană a tehnicii construcțiilor mecanice, a rămas fără o rezolvare generală cu potențialitate largă de aplicare. Dezvoltarea unor construcții mecanice supuse la solicitări a căror variație este caracterizată printr-un număr mic de cicluri, solicitări oligociclice (se pot exemplifica anumite categorii de recipienți sub presiune), a impus considerarea stării-limită a materialelor în condițiile solicitărilor repetate în domeniul plastic.

Efortul de cercetare, considerabil în acest domeniu, s-a materializat, în principal, prin elucidarea corelației dintre durabilitate și răspunsul materialelor la solicitări în domeniul plastic, exprimat prin parametrii care caracterizează variația deformației. În cazul solicitărilor repetate staționare monoaxiale cu variația deformației constantă s-a evidențiat [1], [2] pentru o clasă largă de materiale o corelație de forma

$$\varepsilon_p N^{\alpha} = C, \tag{1}$$

unde $\varepsilon_p = \varepsilon_{max} - \varepsilon_{min}$ reprezintă variația deformației specifice plastice reale sau dublul amplitudinii deformației specifice (fig. 1), N — durabilitatea exprimată în cicluri, iar α și C constante empirice.

În această lucrare, deformație plastică reală la o solicitare monoaxială omogenă este definită prin relația $\varepsilon = \ln (A_0/A)$, unde A_0 este aria

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 165—172, 1972

inițială a secțiunii în care se consideră deformația plastică și A aria instantanee în decursul deformației. Deoarece în continuare se va opera numai cu tensiuni și deformații specifice reale, acest fapt nu se va mai menționa separat.

Constanta α s-a dovedit că are o valoare reprezentativă de 0,5 pentru o clasă largă de materiale cu variații care nu depășesc $\pm 0{,}1$.

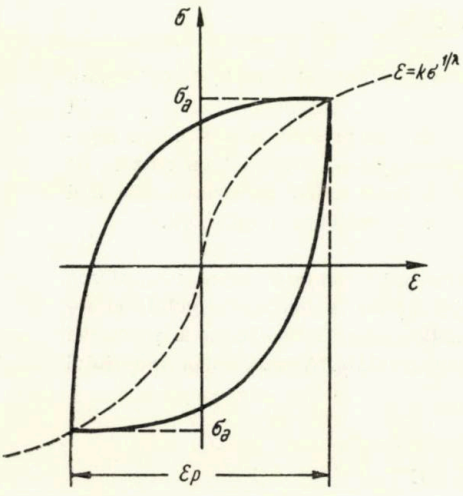


Fig. 1. — Schema caracteristicii ciclice și a buclei stabilizate de histerezis plastic.

Constanta C a fost corelată cu ductilitatea la rupere: $\varepsilon_R = -\ln(1 - R \cdot A)$ *, fiind considerată că reprezintă variația deformației plastice pentru o durabilitate de $N = 1/4$ cicluri, adică $C = \varepsilon_R/2$. În alte interpretări, $C = \varepsilon_R/\sqrt{2}$ [3] sau $C = \varepsilon_R/1{,}5$ [4].

Relația (1) este pertinentă pentru durabilități pînă la aproximativ 10^5 cicluri (domeniul oligociclic), adică în domeniul în care componenta plastică a deformației este omogenă și poate fi diferențiată experimental de componenta elastică a deformației. Pentru durabilități mai mari de aproximativ 10^5 cicluri, degradarea prin oboseală este controlată de deformațiile plastice localizate [5], astfel că relația (1) nu mai poate constitui o bază pentru aprecierea durabilității.

Relația (1) se referă la cazul solicitărilor repetate care induc amplitudini constante de deformații. Dar, în condițiile reale de solicitare, atît tensiunile, cît și deformațiile induse în structuri și organe de mașini variază în general de la un ciclu la altul. Se impune deci formularea unui criteriu care, pe baza caracteristicilor de rezistență la solicitări repetate cu amplitudini constante în domeniul plastic, să permită evaluarea durabilității materialelor solicitate după spectre oarecare.

În continuare se va dezvolta un astfel de criteriu pe baza noțiunii de degradare cumulativă în timp a materialelor.

---

* $RA = \dfrac{A_0 - A_F}{A_0}$ este contracția la rupere.

2. ENERGIA DE DEFORMARE DISIPATĂ PRIN HISTEREZIS PLASTIC

Formularea unui criteriu de degradare cumulativă prin solicitări repetate implică stabilirea unui parametru aditiv a cărui variație pînă la starea-limită marcată de ruperea materialului să fie explicit și univoc definită de parametrii de solicitare (intensitatea solicitării și numărul de cicluri). Evidențele experimentale atestă că energia disipată prin solicitări plastice repetate este corelată cu procesul de degradare evolutivă [3], [6], [7], care conduce în final la rupere.

Așa cum se ilustrează în figura (1), energia disipată într-un ciclu de solicitare este reprezentată de aria cuprinsă de bucla de histerezis plastic stabilizată.

Ecuațiile analitice ale conturului buclei de histerezis se determină pe baza principiului lui Massing generalizat [8], a cărui validitate pentru solicitările repetate în domeniul plastic a fost atestată experimental (de exemplu [9]). Potrivit acestui principiu, ecuația ramurii AB este dată de ecuația ramurii OA, curba caracteristică ciclică, căreia i s-a aplicat o transformare omotetică cu un factor multiplicativ egal cu doi.

Curba caracteristică ciclică, ilustrată în figura 1 prin porțiunea OA, reprezintă locul vîrfurilor buclelor de histerezis stabilizate obținute prin încercări cu amplitudini de deformații constante. Comparată cu curba caracteristică statică, curba caracteristică ciclică poate să indice o ecruisare sau o înmuiere datorită solicitării repetate, după cum este plasată deasupra sau, respectiv, sub curba caracteristică statică. Prin analogie cu curba caracteristică statică, s-a arătat că ecuația curbei caracteristicii ciclice, exprimată sub forma

$$\varepsilon = k\sigma^{1/\lambda}, \tag{2}$$

descrie cu o bună acurateță rezultatele experimentale [11]. În relația (2), λ este coeficientul de ecruisare ciclică (cu o valoare reprezentativă de 0,15 pentru o clasă largă de metale și aliaje metalice), iar k o constantă empirică [9].

Pe baza relației (2) și a principiului lui Massing, energia de deformare disipată într-un ciclu stabilizat de solicitare este

$$\Delta W = 2^{\frac{\lambda-1}{\lambda}} \frac{1-\lambda}{k^{\lambda}(1+\lambda)} (\varepsilon_p)^{1+\lambda}. \tag{3}$$

Dacă la o variație a deformației plastice ε_p ruperea se produce după N cicluri, atunci energia totală disipată prin histerezis plastic este

$$W_R = 2^{\frac{\lambda-1}{\lambda}} \frac{1-\lambda}{k^{\lambda}(1+\lambda)} (\varepsilon_p)^{1+\lambda} N. \tag{4}$$

Conform relațiilor (3) și (4) se poate interpreta energia disipată pe ciclu ΔW ca fiind un parametru aditiv de degradare, a cărui stare-limită W_R marchează ruperea.

În figura (2) sînt ilustrate curba corespunzătoare valorilor-limită W_R și variația liniară a degradării pentru o solicitare cu ε_P const.

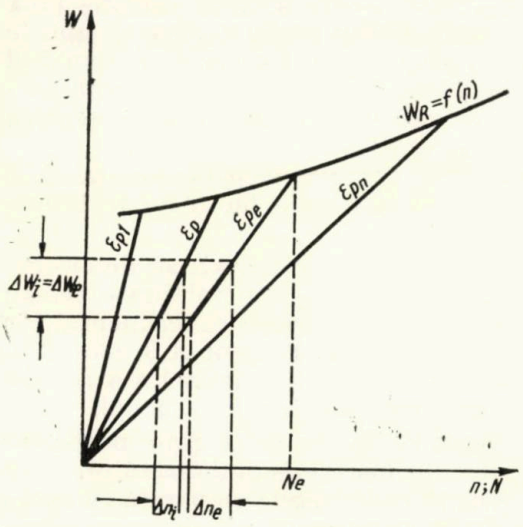


Fig. 2. — Schema echivalării degradării produse la diferite nivele de solicitări repetate cu amplitudini constante de deformație.

3. DEGRADAREA CUMULATIVĂ PRIN SOLICITĂRI REPETATE ÎN DOMENIUL PLASTIC

Dacă solicitarea repetată induce amplitudini de deformație plastică cu variație discontinuă între i nivele ($i = 1, 2, \ldots$) atunci din condiția egalității variației parametrului de degradare se poate determina o solicitare echivalentă care induce o amplitudine constantă de deformație $\varepsilon_{Pe}/2$, căreia să-i corespundă aceeași durabilitate ca în cazul solicitărilor cu amplitudini variabile de deformație [10].

Fie deci e nivelul echivalent la care se face reducerea (fig. 2); pentru Δn_i cicluri de solicitare la nivelul ε_{Pi} și deci unei variații ΔW_i a parametrului de degradare, corespunde la nivelul echivalent o variație egală a parametrului de degradare ΔW_{ei}, adică

$$\Delta W_i = \Delta W_{ei}. \tag{5}$$

Din relația (3) rezultă

$$(\varepsilon_{Pi})^{1+\lambda}\,\Delta n_i = (\varepsilon_{Pe})^{1+\lambda}\,\Delta n_{ei}. \tag{6}$$

Însumînd în relația (6) pentru cele i trepte de solicitare și ținînd seama de relația (1) și de faptul că la nivelul de solicitare echivalent $N_e = \sum_i \Delta n_{ei}$, rezultă

$$\sum_i (\varepsilon_{Pi})^{1+\lambda}\Delta n_i = C^{1+\lambda}(N_e)^{1-\alpha(1+\lambda)}, \tag{7}$$

relaţie care este forma generală a criteriului de degradare cumulativă şi care permite predicţia durabilităţii la solicitări cu amplitudini de deformaţie variabilă. Parametrii solicitării ε_{Pi} şi Δn_i fiind daţi, aplicarea criteriului (7) implică numai cunoaşterea parametrilor de material λ, α şi C, care caracterizează rezistenţa materialului la solicitări plastice repetate cu amplitudini de deformaţie constante şi care se determină prin încercări de laborator.

Criteriul (7) poate fi exprimat şi în alte forme convenabile. Astfel, dacă notăm $\omega_i = \Delta n_i / N_e$ şi ţinem seama de relaţia (1), rezultă

$$\sum_i \frac{\omega_i}{N_i^{\alpha(1+\lambda)}} = \frac{1}{N_e^{\alpha(1+\lambda)}}, \tag{8}$$

unde criteriul este exprimat în raport cu durabilităţile N_i înregistrate la treptele de solicitare care induc variaţii constante ale deformaţiei plastice ε_{Pi}. În această formă este posibilă o comparaţie directă cu criteriul liniar Palmgren-Miner [11], [12], dezvoltat iniţial pentru solicitări la oboseală la care corespund durabilităţi ce depăşesc domeniul oligociclic ($N > 10^5$), dar a cărui aplicare a fost extinsă de unii cercetători şi în domeniul oligociclic (de exemplu [2]). Conform acestui criteriu, în aceleaşi condiţii de solicitare cu cele pentru care s-a stabilit relaţia (8), este îndeplinită relaţia

$$\sum_i \frac{\Delta n_i}{N_i} = 1, \tag{9}$$

din care se poate explicita durabilitatea N_e dată de acest criteriu :

$$\sum_i \frac{\omega_i}{N_i} = \frac{1}{N_e}. \tag{10}$$

Ţinînd seama în relaţia (8) de valorile reprezentative menţionate pentru λ şi α, rezultă că prin aplicarea criteriului propus se obţine în general

$$\sum_i \frac{\Delta n_i}{N_i} > 1. \tag{11}$$

Rezultatele experimentale cunoscute atestă, în general, validitatea inegalităţii (11). Pentru o confruntare mai amănunţită a teoriei, a fost verificată concordanţa bilanţului energetic exprimat de relaţia (7) cu rezultatele experimentale cunoscute. Rezultatele experimentale analizate se referă la un aliaj de aluminiu marca 2024—T [13], un oţel inoxidabil marca 347 [14] şi un oţel carbon marca A—302 în stare normalizată [15]. Solicitările s-au caracterizat printr-o variaţie singulară sau multiplu discontinuă a amplitudinilor de deformaţie între două sau mai multe nivele.

În figura (3) se ilustrează concordanţa dintre teorie şi experienţă într-o reprezentare în care pe abscisă s-au trecut, conform relaţiei (7), valori proporţionale cu energia totală plastică disipată pînă la rupere la

nivelele secvențiale de solicitare, iar în ordonată, în același raport de proporționalitate, energia disipată la nivelul constant de solicitare corespunzător durabilității N_e înregistrată experimental.

Confruntarea ilustrată în figura 3 relevă o bună concordanță între teorie și experiență, atestînd că degradarea prin solicitări repetate de intensități variabile în domeniul plastic este controlată de energia de deformare disipată.

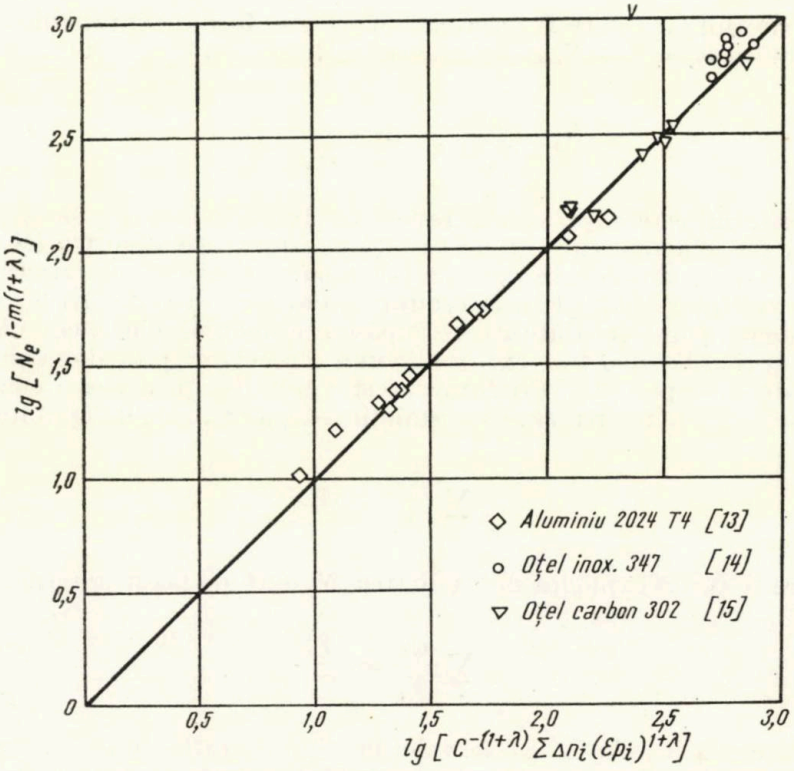


Fig. 3. — Comparația predicției teoretice date de relația (7) cu rezultate experimentale după [13]—[15].

4. DEGRADAREA CUMULATIVĂ PRIN SOLICITĂRI REPETATE CU AMPLITUDINI CU VARIAȚIE COMPLEXĂ DETERMINISTĂ ȘI ALEATOARE

În cazul cînd solicitarea repetată induce deformații a căror intensitate variază continuu de la un ciclu la altul între $\varepsilon_{P\,min}$ și $\varepsilon_{P\,max}$, atunci pentru acest domeniu de variație se poate pune în evidență frecvența cumulată a deformațiilor plastice :

$$n = H(\varepsilon_P). \tag{12}$$

Ţinînd seama de relaţia (12) şi prin trecerea la limită, în relaţia (7) rezultă expresia durabilităţii pentru acest caz de solicitare :

$$N_e = \left[\frac{1}{C^{1+\lambda}} \int_{\varepsilon_{P\min}}^{\varepsilon_{P\max}} (\varepsilon_P)^{1+\lambda} H'(\varepsilon_P) \, \mathrm{d}\varepsilon_P \right]^{1/[1-\alpha(1+\lambda)]} . \tag{13}$$

Dacă intensitatea deformaţiei ε_P induse are o variaţie aleatoare cu probabilitatea cumulată $P(\varepsilon_P)$ definită pe intervalul $(\varepsilon_{P\min}; \varepsilon_{P\max})$:

$$P(\varepsilon_P) = P[\varepsilon_P(n) \geqslant \varepsilon_P] = \int_{\varepsilon_P}^{\varepsilon_{P\max}} \varphi(\varepsilon_P) \mathrm{d}\varepsilon_P, \tag{14}$$

unde $\varphi(\varepsilon_P)$ este funcţia densităţii de probabilitate a deformaţiei plastice induse, atunci durabilitatea se determină, după criteriul propus, prin relaţia

$$N_e = \left[\frac{1}{C^{1+\lambda}} \int_{\varepsilon_{P\min}}^{\varepsilon_{P\max}} (\varepsilon_P)^{1+\lambda} \varphi(\varepsilon_P) \, \mathrm{d}\varepsilon_P \right]^{1/[-\alpha(1+\lambda)]} . \tag{15}$$

În cazul cînd variaţia aleatoare a deformaţiei este schematizată în trepte ε_{Pi} $(i = 1, 2, \ldots, q)$, fiecărei trepte corespunzîndu-i probabilitatea de apariţie φ_i, atunci durabilitatea este dată de relaţia (9), în care $\omega_i = \varphi_i$.

5. CONCLUZII

Analizînd în cazul solicitărilor repetate monoaxiale în domeniul plastic relaţia dintre energia de deformaţie disipată în decursul solicitării şi durabilitate, s-a stabilit un criteriu pentru echivalarea stărilor de degradare produse de solicitările care induc deformaţii cu variaţie complexă în timp. Pe această bază s-a formulat un criteriu pentru predicţia durabilităţii în cazurile cele mai generale de variaţie deterministă sau aleatoare în timp a solicitărilor. Pentru aplicarea practică a criteriului propus, este necesară numai cunoaşterea parametrilor care definesc răspunsul materialelor la solicitări repetate cu amplitudini constante de deformaţie. Confruntarea predicţiei teoretice cu rezultatele experimentale cunoscute atestă validitatea criteriului de degradare cumulativă propus.

BIBLIOGRAFIE

1. S. S. Manson, *Behavior of materials under conditions of thermal stresses*, NACA T.N. 2933, 1953.
2. L. F. Coffin, Jr., *A study of the effects of cyclic thermal stresses on a ductil metal*, Trans. ASME, **78**, 931—950 (1954).
3. D. E. Martin, *An energy criterion for low-cycle fatigue*, Trans. ASME, Journ. of Basic Eng., **83 D**, *4*, 565—571 (1961).
4. S, S. Manson, *Thermal stress in design.* Machine Design, **32**, Part 21 (1960).
5. T. Yokobori, *Strength, Fracture and Fatigue of Metals*, Wolters—Noordhoff Scientific Publications, Ltd., Groningen.

6. J. D. Morrow, *An investigation of plastic energy as a criterion for finite fatigue life*, Internal Report The Garrett Corporation, 1960.
7. W. Johnson, I. H. Lamble, H. A. Abdel—Aziz, *Low endurance fatigue of mild steel in torsion*, Proc. Second Conf. on Dimensioning and Strength Calculation, Budapest, p. 313—337 (1965).
8. I. Massing, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern, **11**, *1* (1923).
9. J. D. Morrow, *Determination of the cyclic stress-strain curve*, Journal of Materials, **4**, *1*, 176—188 (1969).
10. D. Cioclov, *Cumulative fatigue damage under repeated loadings with periodical variation of stress amplitudes*, Revue Roum. des Sciences Techniques, Série de Metallurgie, **15**, *1*, 103—112 (1970).
11. A. Palmgren, *Die Lebensdauer von Kugellagern*, Z. VDI, **68**, 338—341 (1924).
12. M. A. Miner, *Cumulative damage in fatigue*, Trans. ASME, Journ of Appl. Mechanics, **12**, *12*, A159—A164 (1962).
13. T. H. Topper, B. I. Sandor, J. D. Morrow, *Cumulative fatigue damage under cyclic strain control*, Journal of Materials, **4**, *1*, 189—199 (1969).
14. E. E. Baldwin, G. I. Sokol, L. F. Coffin, Jr., *Cyclic strain fatigue on AISI Type 347 stainless steel*, Proc. ASTM, **57**, 567—581 (1957).
15. G. Sachs, V. Weiss, *Beiträge zur Kurzzeitermüdung*, Zeit. Metallkunde, **53**, *1*, 37—42 (1962).

REZILIENȚA CUSĂTURILOR LA SUDAREA OȚELURILOR SLAB ALIATE

TRAIAN SĂLĂGEAN, CLARA BOARNĂ și DORIN DEHELEAN

Centrul de sudură și încercări la oboseală, Timișoara

Oțelurile slab aliate sînt destinate structurilor sudate solicitate mecanic în intervalul de temperaturi între +50 și −50°C. Multe din aceste structuri, cum ar fi podurile, vehiculele rutiere, feroviare și navale, unii recipienți, aparate de ridicat și altele, sînt exploatate și la temperaturi scăzute. În asemenea cazuri, reziliența cusăturilor trebuie să satisfacă anumite condiții la temperatura minimă de exploatare. Realizarea unor rezilienţe peste valori critice impuse la temperaturi sub 0°C ridică probleme de alegere a materialelor de adaos și a tehnologiilor de sudare.

În lucrare sînt prezentate rezultatele unor cercetări privind reziliența cusăturilor la sudarea unui oțel slab aliat cu mangan.

1. Condițiile ce se cer rezilienței cusăturilor la temperaturi scăzute variază în diferitele acte normative. În esență, se utilizează din ce în ce mai frecvent epruveta cu crestătură în V (notată în cele ce urmează cu KV) și destul de frecvent epruveta cu crestătură în U (notată în cele ce urmează cu KU), avînd adîncimea de 3 mm. Ca valori critice la temperatura minimă de exploatare (notată în cele ce urmează cu ϑ_{min}) sînt des folosite următoarele :

$$\begin{aligned} \overline{KV}\ (\vartheta_{min}) &\geqslant 3{,}5 \text{ m kgf/cm}^2, \\ KV\ (\vartheta_{min}) &\geqslant 2{,}1 \text{ m kgf/cm}^2, \end{aligned} \tag{1}$$

pentru reziliența pe epruvete KV, și

$$\begin{aligned} \overline{KU}\ (\vartheta_{min}) &\geqslant 5{,}0 \text{ m kgf/cm}^2, \\ KU\ (\vartheta_{min}) &\geqslant 3{,}5 \text{ m kgf/cm}^2, \end{aligned} \tag{2}$$

pentru reziliența pe epruvete KU.

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 173–181, 1972

Condiţiile (1) şi (2) se citesc astfel : media valorilor obţinute (medii notate cu $\overline{KV}$, respectiv $\overline{KU}$) să fie egală sau mai mare decît valoarea prescrisă, iar nici una din valorile individuale (notate în acelaşi fel, dar fără bară deasupra) să nu fie sub valoarea prescrisă.

Ca mod de prelevare, epruvetele KV au crestătura perpendiculară pe suprafeţele pieselor sudate şi epruvetele KU au crestătura paralelă cu suprafeţele pieselor sudate (fig. 1).

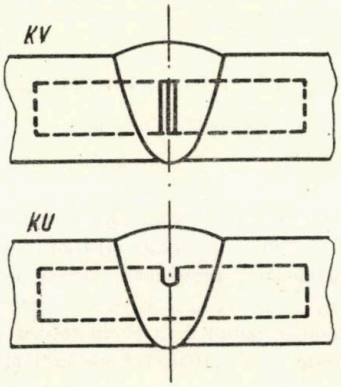


Fig. 1. — Modul de prelevare a epruvetelor de rezilienţă KV şi KU.

În ceea ce priveşte materialul de adaos, se consideră că atingerea performanţelor cerute rezilienţei cusăturii la ϑ_{min} este uşurată dacă metalul depus cu respectivul material satisface condiţia

$$\overline{KV} \geqslant 19{,}760 + 0{,}306 \cdot \vartheta \,, \tag{3}$$

unde temperatura de încercare pentru metalul depus ϑ se alege conform relaţiei

$$\vartheta = \vartheta_{min} - 10°C \,. \tag{4}$$

În relaţia (3), rezilienţa este în mgf/cm² şi temperatura în °C.

2. Cercetările efectuate au folosit ca metal de bază oţelul slab aliat cu mangan de tipul *PD*, elaborat de Combinatul siderurgic Galaţi, şi două tipuri de electrozi înveliţi : electrozi „Böhler — Fox" EV47, notaţi în cele ce urmează cu *B*, şi electrozi „Supercito — USPS", Buzău, notaţi în cele ce urmează cu *S*.

Oţelul *PD* a avut următoarea compoziţie chimică, stabilită în baza a 404 analize chimice complete :

— valori medii : 0,137% C ; 1,162% Mn ; 0,268%Si ; 0,087% V ;
— valori maxime : 0,17% C ; 1,48% Mn ; 0,36% Si ; 0,115% V ;
— valori minime : 0,11% C ; 0,98% Mn ; 0,21% Si ; 0,055% V.

Sulful şi fosforul au fost totdeauna mult sub 0,035% fiecare, iar conţinutul în aluminiu era strîns grupat în jurul valorii de 0,05%.

Caracteristicile de reziliență la $\vartheta_{min} = -30°C$ pentru metalul de bază și la $\vartheta = -40°C$ pentru materialele de adaos sînt prezentate în cele ce urmează. Celelalte însușiri mecanice și de comportare la sudare se găsesc în lucrările [1] și [2].

2.1. La oțelul *PD* au fost prelevate epruvete *KV* în sens longitudinal și, după încercările lor la −30°C, s-au obținut:

$\overline{KV}$ (−30°C) = 11,7 mkgf/cm², lotul I, cu 528 de epruvete încercate;

KV (−30°C) min = 5,1 . . .7,0 mkgf/cm², reprezentînd 11,7% din totalul epruvetelor încercate;

$\overline{KV}$ (−30°C) = 8,5 mkgf/cm², lotul II, cu 600 de epruvete încercate;

KV (−30°C) min = 4,0 . . .5,0 mkgf/cm², reprezentînd 2% din totalul epruvetelor încercate.

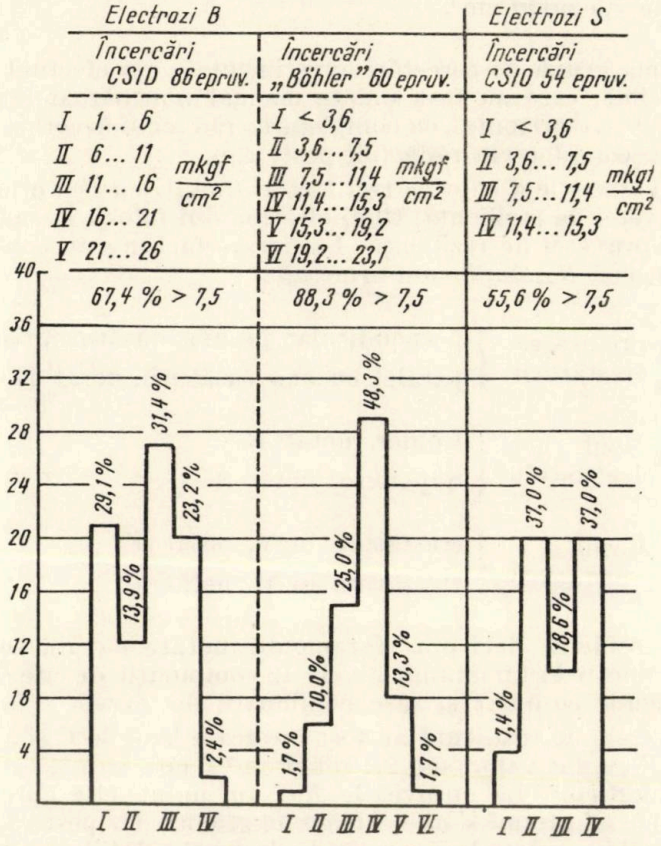


Fig. 2. — Histogramele rezilienților *KV* determinate la −40°C la metal depus cu electrozi „Böhler" și cu electrozi „Supercito".

Se vede că la ambele loturi de oțel reziliența medie era mult peste valoarea critică de 3,5 mkgf/cm² și că valorile individuale minime depășeau considerabil valoarea critică de 2,1 m kgf/cm².

2.2. Reziliența metalului depus cu electrozii *B*, determinată la −40°C pe 23 de loturi diferite, este prezentată în figura 2. În aceeași

figură sînt prezentate şi rezilienţele pe 20 de loturi determinate în laboratorul firmei producătoare, rezultate care ne-au fost puse la dispoziţie cu amabilitate de către ing. H. Widowitz, şeful Laboratorului de tehnologie a sudării de la firma „Böhler".

La încercările CSIO, 19 loturi au avut media $\overline{KV}$ ($-40°C$) $> 7{,}5$ mkgf/cm² şi la 4 loturi au fost necesare contraprobe. Ca valori individuale, 67,4% au avut rezilienţe de peste 7,5 mkgf/cm².

La încercările „Böhler", toate loturile au satisfăcut condiţia de rezilienţă medie şi 88,3% din valorile individuale au fost peste 7,5 mkgf/cm².

2.3. Rezilienţa metalului depus cu electrozii *S*, determinată la $-40°C$ pe 20 de loturi diferite, este prezentată tot în figura *2*. Toate loturile au satisfăcut condiţia de rezilienţă medie şi 55,6% din valorile individuale au fost peste 7,5 mkgf/cm².

3. Prima grupă de cercetări experimentale s-a efectuat pe table de 15 mm grosime, care au fost sudate manual în următoarele poziţii : $I^{(I-)}$ vertical ; $II^{(II-\ldots)}$ orizontal, cu completarea rădăcinii în cornişe ; $IV^{-(IV\ldots)}$ orizontal, cu completarea rădăcinii peste cap.

Planul statistic a cuprins trei factori (notaţi cu *F*) : orientarea crestăturii epruvetei de rezilienţă, tipul electrodului folosit la sudare şi forma crestăturii epruvetei de rezilienţă. La fiecare factor s-au considerat două nivele (notate cu *N*), după cum urmează :

— F_1, orientarea crestăturii	perpendicular pe axa cusăturii, notat $\perp$	N_{11}
	paralel cu axa cusăturii, notat II	N_{12}
— F_2, tipul electrodului	Böhler, notat *B*	N_{21}
	Supercito, notat *S*	N_{22}
— F_3, forma crestăturii	crestătură în V, notat *V*	N_{31}
	crestătură în U, notat *U*	N_{32}

Am considerat deci opt tratamente (notate cu *T*), combinînd cei trei factori, fiecare la un anumit nivel : 12 combinaţii de cîte doi factori cu al treilea factor cumulat şi şase combinaţii de nivele × factori.

Epruvetele de rezilienţă au fost încercate la $-30°C$ şi am notat cîte epruvete *KV* au dat valori sub 2,1 mkgf/cm² şi cîte sub 3,5 mkgf/cm², dar peste 2,1 mkgf/cm². La epruvetele *KU* am notat cîte epruvete au dat valori sub 3,5 mkgf/cm² şi cîte sub 5,0 mkgf/cm², dar peste 3,5 mkgf/cm². Epruvetele aflate sub valorile individuale (vezi relaţiile (1) şi (2)) au fost numite „defective" şi am calculat factorul de defective *FD* ca raportul dintre numărul de defective per numărul total de epruvete încercate.

Cu cît *FD* este mai mare, cu atît severitatea încercării dată de tratament, combinaţie a doi factori sau combinaţie nivele × factori, este mai mare. Severitate mai mare se poate considera şi o sensibilitate mai adecvată a metodei. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1 şi, sub formă sinoptică, în figura 3.

Tabela 1

Calculul statistic al factorului de defective la cercetarea experimentală primă efectuat pe tratamente, combinaţii de factori şi nivele

a

Poziţia de sudare	Tipul electrodului	KV						KU					
		KVII			KV ⊥			KU II			KU ⊥		
		1	2	4	1	2	4	2	3	4	2	3	4
I	B	6	9	23	3	9	15	0	0	11	0	0	17
	S	4	5	6	0	0	5	1	2	3	1	1	4
II	B	10	17	23	3	7	19	2	2	12	1	1	17
	S	0	3	6	0	2	4	0	0	3	1	1	4
IV	B	6	18	23	3	5	19	2	3	13	5	6	17
	S	0	2	6	0	0	5	1	1	4	0	0	4

b

I+II+	B	22	44	69	9	21	53	4	5	36	6	7	51
IV+	S	4	10	18	0	2	14	2	3	10	2	2	12
FD		1/4			1/4			2/4			2/4		
I+ II+ IV	B	0,319			0,170			0,111			0,118		
	S	0,222			0,000			0,200			0,167		

c

OR

EL	⊥		II	
	1+2	4	1+2	4
B	26	105	15	104
S	6	28	2	26
FD = (1 + 2)/4				
B	0,248		0,144	
S	0,214		0,077	

FO

EL	V		U	
	1	4	2	4
B	31	122	10	87
S	4	32	4	22
FD	1/4		2/4	
B	0,254		0,115	
S	0,125		0,182	

FO

OR	V		U	
	1	4	2	4
⊥	26	87	6	46
II	9	67	8	63
FD	1/4		2/4	
⊥	0,300		0,130	
II	0,134		0,127	

d.

OR				EL				FO			
⊥		II		B		S		V		U	
1+2	4	1+2	4	1+2	4	1+2	4	1	4	2	4
32	133	17	130	41	209	8	54	35	154	14	109
0,240		0,131		0,196		0,148		0,227		0,128	

e

1+2	4
49	263
0,186	

a — tabloul datelor complete;
b — tabloul tratamentelor;
c — tabloul combinaţiilor de doi factori;
d — tabloul combinaţiilor de factori × nivele;
e — tabloul experimentului.

OR = factorul F_1
EL = factorul F_2
FO = factorul F_3

coloana 1 = nr. rezultatelor sub 2,1
coloana 2 = nr. rezultatelor sub 3,5
coloana 3 = nr. rezultatelor sub 5,0
coloana 4 = total rezultate obţinute

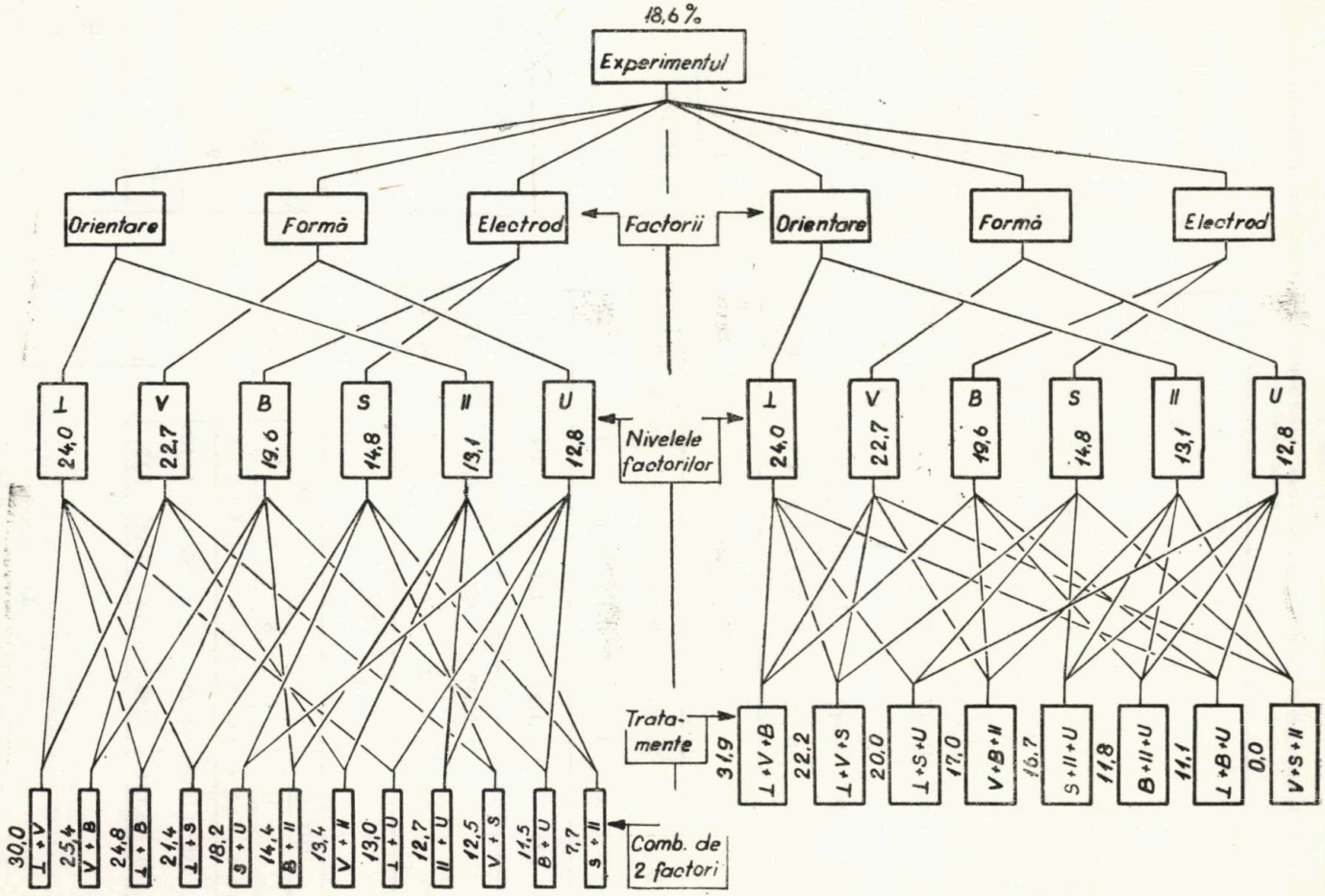


Fig. 3. — Prezentarea sinoptică a factorului de defective la cercetarea experimentală primă.

Aranjarea combinațiilor și a tratamentelor în ordinea descrescătoare a lui FD, adică în ordinea descrescătoare a sensibilității metodei de încercare, este :

3.1. Combinații de factori × nivele : $\perp$; V ; B ; S ; II ; U ;

3.2. Combinații de doi factori : $\perp + V$; $V + B$; $\perp + B$; $\perp + S$; $S + U$; $B + \text{II}$; $V + \text{II}$; $\perp + U$; $\text{II} + U$; $V + S$; $B + U$; $S + \text{II}$;

3.3. Tratamente : $\perp + V + B$; $\perp + V + S$; $\perp + S + U$; $\text{II} + V + B$; $\text{II} + U + S$; $\text{II} + U + B$; $\perp + U + B$; $\text{II} + V + S$.

Concluziile la acest prim grup de experimentări sînt :

— electrozii B dau cusături mai sensibile la rezilienţa KV decît electrozii S, sensibilitatea fiind independentă de orientarea crestăturii ;

— electrozii S dau cusături mai sensibile la rezilienţa KU decît electrozii B, sensibilitatea fiind independentă de orientarea crestăturii ;

— indiferent de electrodul folosit, sensibilitatea rezilienţei KV cu orientarea $\perp$ este mai mare decît sensibilitatea KV cu orientare II.

— la rezilienţa KU, sensibilitatea orientării II este mai mare decît sensibilitatea orientării $\perp$ în cazul electrozilor B. Situaţia este inversă în cazul electrozilor S.

Din punct de vedere practic rezultă recomandările :

— dacă normativul structurii sudate prevede condiţii de rezilienţă KV, atunci electrozii S sînt de preferat electrozilor B ;

— dacă normativul structurii sudate prevede condiţii de rezilienţă KU, atunci electrozii B sînt de preferat electrozilor S.

4. A doua grupă de cercetări experimentale s-a efectuat în condiţiile arătate la prima grupă ca metal de bază, materiale de adaos, poziţii de sudare şi temperatură de încercare a rezilienţelor. Date fiind concluziile trase la punctul anterior, epruvetele KV au fost prelevate numai cu crestătura orientată $\perp$ şi epruvetele KU numai cu crestătura orientată II. S-au introdus însă doi factori noi : unghiul de deschidere a rostului cu două nivele şi poziţia epruvetelor de rezilienţă pe grosimea sudurii cu trei nivele :

— F_1, deschiderea unghiului rostului { 40° N_{11} ; 60° N_{12}

— F_2, poziţia epruvetei pe grosimea sudurii { lîngă faţa superioară a rostului, notat s N_{21} ; în mijlocul rostului, notat m N_{22} ; lîngă faţa cu rădăcina rostului, notat j N_{23}

Rezultatele încercărilor epruvetelor de rezilienţă KV şi KU la $\vartheta = -30$°C sînt prezentate grafic în figura 4. Punctele figurative sînt medii a cel puţin cinci încercări fiecare.

Încercările de a stabili corelaţii statistice pe tratamente, factori şi nivele au condus la intensităţi de corelaţie slabe. Din acest motiv nu s-au calculat regresii şi nici nu s-au putut stabili criterii de apreciere a sensibilităţii. Cu toate acestea, cercetînd cîmpurile de aşezare a punctelor figurative din punctul de vedere al densităţii punctelor pe fiecare cîmp în parte, s-au tras următoarele concluzii :

— reducerea deschiderii unghiului rostului de la 60 la 40° a determinat o îmbunătăţire a valorilor rezilienţelor KV de la cusăturile realizate

cu electrozii *B*, dar nu a afectat rezilienţa cusăturilor efectuate cu electrozii *S*;

— reducerea deschiderii unghiului rostului de la 60 la 40° a determinat o îmbunătăţire a valorilor rezilienţelor *KU* de la cusăturile realizate cu electrozii *S* fără a afecta rezilienţele cusăturilor efectuate cu electrozii *B*;

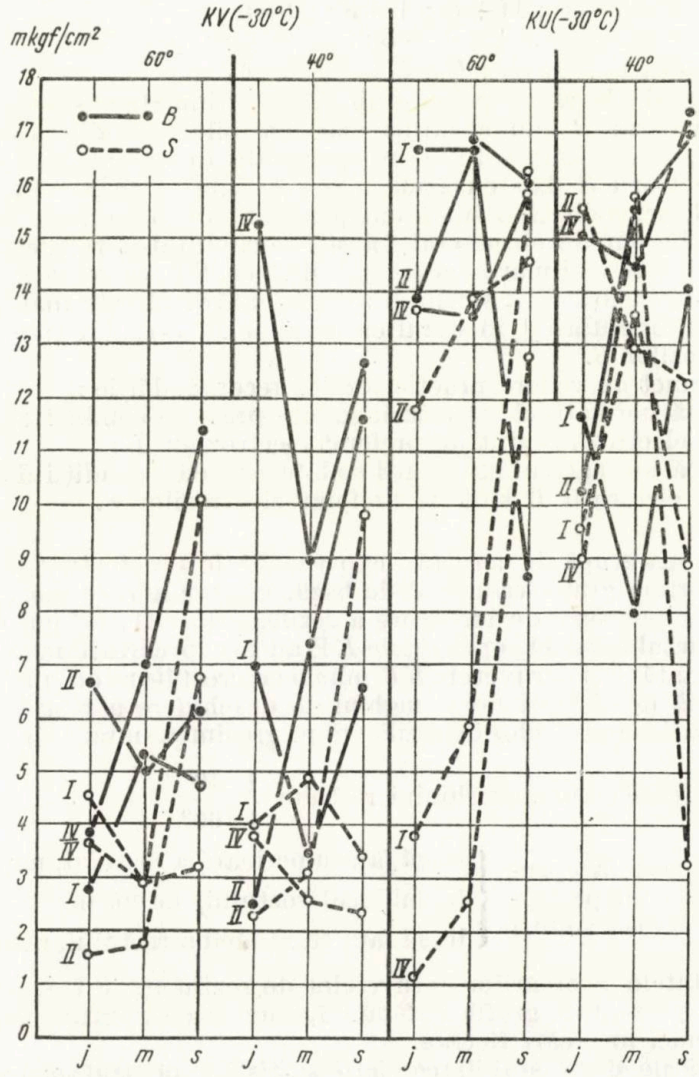


Fig. 4. — Prezentarea sinoptică a rezultatelor încercărilor de rezilienţă la −30°C la a doua grupă de cercetări experimentale.

— la rezilienţele *KV*, poziţia de prelevare a epruvetelor are o influenţă semnificativă, prelevarea *s* conducînd, în general, la valori mai mari decît prelevarea *j*. Cu o semnificaţie mai slabă, concluzia este valabilă şi la rezilienţele *KU*.

Primele două concluzii sînt în concordanță cu cele arătate la prima grupă de cercetări experimentale.

Din punct de vedere practic, a doua grupă de cercetări experimentale completează recomandările făcute anterior cu recomandarea de a reduce acolo unde este posibil unghiul rostului de sudură.

BIBLIOGRAFIE

1. T. SĂLĂGEAN și colab., *Comportarea metalurgică la sudare a oțelului PD*, St. cercetări metalurg., **16**, *1* (1971).
2. T. SĂLĂGEAN, M. RAȚIU și C. BOARNĂ, *Analiza calității execuției sudurilor de montaj la tablierul metalic al podului peste Dunăre de la Giurgeni — Vadul Oii*, St. cerc. metalurg., **16**, *2* (1971).

Revista *„Studii și cercetări de metalurgie"* publică rezultate originale ale cercetărilor din domeniul larg al metalurgiei, sub formă de articole, comunicări sau note. Revista mai cuprinde și rubricile : referate, discuții, recenzii, informații și altele. Temele abordate constituie cele mai recente realizări științifice și tehnice.

RECOMANDĂRI PENTRU AUTORI

1. Structura lucrării :

a) Introducerea va situa lucrarea pe fondul cunoștințelor actuale, va desemna obiectivele și va indica metodele utilizate ;

b) Tratarea (despărțită pe subcapitole, numerotată după clasificarea zecimală) va preciza premisele, ipotezele și simplificările adoptate și va discuta rezultatele, erorile, posibilitățile și comoditatea aplicării deducerilor matematice ;

c) Concluziile vor sintetiza rezultatele obținute, limita lor de valabilitate și aplicațiile posibile ;

d) Bibliografia după standardele în vigoare ;

2. Forma lucrării :

a) Lucrările se predau în două exemplare dactilografiate la două rînduri (2 000 de semne pe pagină), inclusiv exemplarul original, fără corecturi și intervenții, pe hîrtie velină ;

b) Figurile pe calc, un exemplar ;

c) La începutul lucrării se trece clasificarea zecimală internațională ;

d) Volumul lucrării : circa 15 pagini.

Se primesc numai lucrări originale.

★

Manuscrisele se trimit Comitetului de redacție, București, Calea Victoriei nr. 125 (Secția de științe tehnice).

P. Dumitrașcu, I. Oprescu, I. Vîrcolacu și M. Guțu

ANALIZA PROCESULUI DE AGLOMERARE ÎN VEDEREA CONDUCERII COMPLEXE CU MODEL MATEMATIC

În lucrare se efectuează o analiză a procesului de aglomerare a minereurilor, stabilindu-se interdependențele dintre principalii parametri ai acestuia care trebuie luate în considerare la modelarea sa matematică.

Variabilele de performanță ale procesului sînt producția orară de aglomerat, indicii de calitate ai acestuia, consumul specific de combustibil și producția specifică de mărunt. Conducerea complexă cu model matematic are ca scop maximizarea producției, în condițiile obținerii unui compromis optim între indicii de calitate și un consum admisibil de combustibil.

Lucrarea evidențiază influența principalilor factori ai procesului, în special cei legați de încărcătură, asupra variabilelor de performanță și căile de realizare a obiectivelor conducerii complexe.

Se analizează căile de realizare a echilibrului circulației aglomeratului mărunt ca o condiție de bază pentru asigurarea stabilității instalației de aglomerare.

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 115—125, 1972

N. Panait

CORELAȚIA DINTRE RANDAMENTUL DE CURENT ȘI FACTORII TEHNOLOGICI ÎN ELECTROMETALURGIA ALUMINIULUI

În lucrare se pune în evidență influența factorilor tehnologici asupra randamentului de curent din cuvele industriale de obținere a aluminiului. Pe baza considerațiilor teoretice efectuate se dau o serie de ecuații cu ajutorul cărora se pot determina operativ randamentul de curent și caracteristicile de funcționare a cuvelor de electroliză. În modul acesta se remarcă faptul că, deși se pot obține unele foloase prin sesizarea randamentului de curent cu ajutorul analizei de gaze și prin ajustarea poziției anozilor în anumite limite, condițiile optime se vor realiza numai dacă concentrația de alumină, temperatura băii și compoziția topiturii sînt stabilizate la valorile optime ale procesului.

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 135—145, 1972

D. Taloi

STUDIU TERMODINAMIC AL REACȚIEI DE DEZARSENIERE A PLUMBULUI

În cadrul lucrării se fac unele considerații termodinamice privind eliminarea As la rafinarea oxidantă a plumbului.

Ținîndu-se seama de faptul că As în Pb formează o soluție diluată, se ia în studiu principala reacție de îndepărtare a arsenului, stabilindu-se ecuația care exprimă dependența de temperatură a constantei de echilibru:

$$\log K = \frac{3480}{T} + 4{,}43 \log T - 0{,}12 \cdot 10^{-3}\, T + 0{,}3 \cdot 10^{5}\, T^{-2} 14{,}13.$$

Pe baza datelor de echilibru metal-zgură în sistemul Pb—PbO—As_2O_3 s-au stabilit funcțiile de concentrație $C = f(X_{As_2O_3})$, care au permis calcularea coeficienților de activitate ($\gamma_{As_2O_3}$ și γ_{PbO}) ai componenților zgurii și valoarea entalpiilor libere (ΔG^E_{PbO}, $\Delta G^E_{As_2O_3}$, ΔG) și a entropiilor (ΔS^E_{PbO}, $\Delta S^E_{As_2O_3}$, ΔS^E) de exces.

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2 p. 127—133, 1972

N. Geru, D. Chircă și M. Ursache

CERCETĂRI PRIVIND INFLUENȚA TEMPERATURII DE ÎNCĂLZIRE ȘI A CONDIȚIILOR DE RĂCIRE ASUPRA CANTITĂȚII DE AUSTENITĂ REZIDUALĂ ÎN OȚELURILE DE RULMENȚI

Lucrarea studiază influența temperaturii de încălzire pentru austenitizare și a condițiilor de răcire asupra cantității de austenită reziduală ce se obține prin tratamentul termic de călire în oțelurile de rulmenți.

Cercetările sînt făcute pe oțeluri tip RUL-1 și RUL-2 austenitizate la 790, 830, 900 și 950°C, cu durate de menținere diferite și răcite în medii cu diverse capacități de răcire.

Austenita reziduală s-a determinat pe cale magnetică prin măsurarea saturației magnetice pentru probele cu conținut ridicat de austenită reziduală, iar pentru probele cu conținut redus de austenită reziduală s-a aplicat o metodă magnetică diferențială. Pentru verificare, pe unele probe, austenita a fost determinată și pe cale roentgenografică.

Rezultatele obținute aduc noi precizări cu privire la stabilirea parametrilor regimului de tratament termic pentru oțelurile de rulmenți.

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 147—152, 1972.

Hildegard Hubert

INFLUENŢA DEFORMĂRII PLASTICE A AUSTENITEI STABILE (TTMTS) ASUPRA MECANISMULUI TRANSFORMĂRILOR LA REVENIREA UNUI OŢEL REFRACTAR COMPLEX ALIAT CU 12% Cr—Ni—Mo—V—Nb

Lucrarea aduce un aport teoretic la clarificarea naturii modificărilor structurale şi substructurale care intervin la revenirea oţelurilor refractare cu 12% Cr stabilizate cu Mo—V—Nb sub influenţa aplicării tratamentelor termomecanice cu deformarea austenitei stabile (TTMTS). Pe baza unui studiu microstructural şi roentgenostructural sistematic se evidenţiază direct modificările calitative şi cantitative care apar în diferite etape de revenire în privinţa substructurii matricei feritice (dimensiunile blocurilor în mozaic, densitatea de dislocaţie, mărimea tensiunilor de ordinul II) şi a naturii, mărimii şi morfologiei de formă şi distribuţie a fazelor de carburi aliate precipitate, în corelaţie cu durificarea importantă realizată, stabilă pînă la reveniri înalte.

Ca o finalizare inedită a studiului teoretic efectuat, se stabilesc concluzii importante cu caracter practic privind eficienţa şi deci oportunitatea aplicării TTMTS pentru îmbunătăţirea proprietăţilor de refractaritate, prin prisma efectului acestuia de creştere a stabilităţii la revenire (stabilizarea suplimentară a fazelor de carburi, sub o formă foarte dispersă, şi a reţelei de dislocaţii din matricea feritică) pînă la temperatura de revenire finală a acestui oţel (670°C).

St. cerc. metalurg., tom 17, nr. 2, p. 153—164, 1972

Tr. Sălăgean, Clara Boarnă şi D. Dehelean

REZILIENŢA CUSĂTURILOR LA SUDAREA OŢELURILOR SLAB ALIATE

Oţelurile slab aliate sînt destinate structurilor sudate solicitate mecanic în intervalul de temperaturi între +50 şi —50°C. Multe din aceste structuri, cum ar fi podurile, vehiculele rutiere, feroviare şi navale, unii recipienţi, aparate de ridicat şi altele, sînt exploatate şi la temperaturi scăzute. În asemenea cazuri, reziliența cusăturilor trebuie să satisfacă anumite condiţii la temperatura minimă de exploatare. Realizarea unor rezilienţe peste valori critice impuse, la temperaturi sub 0°C, ridică probleme de alegere a materialelor de adaos şi a tehnologiilor de sudare.

În lucrare sînt prezentate rezultatele unor cercetări privind rezilienţa cusăturilor la sudarea unui oţel slab aliat cu mangan.

St. cerc. metalurg., tom 17, nr, 2, p. 173—181, 1972

Dragoş D. Cioclov

DURABILITATEA METALELOR LA SOLICITĂRI OLIGOCICLICE CU VARIAŢIE COMPLEXĂ

Prin considerarea relaţiei cantitative dintre durabilitate şi energia de deformare plastică disipată şi prin solicitări repetate în domeniul oligociclic s-a stabilit un criteriu pentru echivalarea stărilor de degradare produse de solicitările repetate cu variaţie complexă în timp. Pe această bază s-a formulat un criteriu de degradare cumulativă care permite predicţia durabilităţii în cazurile cele mai generale de variaţie temporală deterministă sau aleatoare a solicitării.

Pentru aplicarea practică a criteriului propus este necesară numai cunoaşterea caracteristicilor care definesc răspunsul materialelor la solicitări repetate oligociclice, cu amplitudini constante de deformaţie plastică. Confruntarea predicţiei teoretice cu rezultatele experimentale cunoscute atestă validitatea criteriului de degradare propus.

St. cerc. metalurg., tom. 17, nr. 2, p. 165—172, 1972

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

GH. VASILIEV, **Torsiunea structurilor elastice cu pereţi subţiri**, 1970, 240 p., 11,50 lei.

I. S. GHEORGHIU, AL. FRANSUA, **Tratat de maşini electrice**, vol. II. **Transformatoare electrice**, 1970, 464 p., 30 lei.

AL. MARINESCU, **Metode, aparate şi instalaţii de măsură în aeromecanică**, 1970, 356 p., 25,50 lei.

AL. VAICUM, **Fundaţii încastrate**, 1970, 303 p., 21,50 lei.

LUIGI DOBRESCU, **Fenomene de suprafaţă la metale şi aliaje**, 1970, 444 p., 29 lei.

M. GR. NĂSTASE, **Bazele defectoscopiei radiologice**, 1970, 260 p., 14 lei.

C. HAIDUC, **Optimizarea parametrilor centralelor nucleare-electrice**, 1970, 323 p., 17,50 lei.

C. PUPĂZAN, **Acustica în construcţii**, 1970, 262 p., 13 lei.

EUG. DIMITRIU-VÂLCEA, **Termotehnica în construcţii**, 1970, 284 p., 15 lei.

I. S. GHEORGHIU, AL. FRANSUA, **Tratat de maşini electrice**, vol. III, **Maşini asinerone**, 1971, 534 p., 33 lei.

C. I. PENESCU, **Sisteme de protecţie de distanţă**, 1971, 624 p., 41 lei.

EDMOND NICOLAU, **Sinteza sistemelor radiante**, 1971, 228 p., 22 lei.

ENE MARIN, **Metoda mărimilor determinante**, 1971, 228 p., 13 lei.

REVISTE PUBLICATE ÎN EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

1972 DEC 2

STUDII ŞI CERCETĂRI DE MECANICĂ APLICATĂ
STUDII ŞI CERCETĂRI DE ENERGETICĂ ŞI ELECTROTEHNICĂ
STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
REVUE ROUMAINE DES SCIENCES TECHNIQUES
- SÉRIE DE MÉCANIQUE APPLIQUÉE
- SÉRIE D'ÉLECTROTECHNIQUE ET D'ÉNERGÉTIQUE
- SÉRIE DE MÉTALLURGIE

ST. CERC. METALURG., TOM. 17, Nr. 2, 1972

I. P I. c. 1534

43 834

Lei 35 —